POLARISATIONSMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KINETIK ELEKTRISCH INDUZIERTER TEXTURÄNDERUNGEN IN CHOLESTERISCHEN FLÜSSIGEN KRISTALLEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Ulrich Rega
aus Königsberg/Preußen

Göttingen 1974

POLARISATIONSMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER KINETIK ELEKTRISCH INDUZIERTER TEXTURÄNDERUNGEN IN CHOLESTERISCHEN FLÜSSIGEN KRISTALLEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans-Ulrich Rega
aus Königsberg/Preußen

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. E. Sackmann

Korreferent: Prof. Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 31.1o.1974

Die vorliegende Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie - Abteilung Spektroskopie - in Göttingen in der Zeit von November 1971 bis September 1974 ausgeführt.

Dem Leiter der Abteilung, Herrn Professor Dr. A. Weller, danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. E. Sackmann für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung durch viele hilfreiche Diskussionen.

Dem Zeichenbüro des Institutes und meiner Frau bin ich für die Anfertigung der Zeichnungen dankbar.

INHALTSÜBERSICHT

			Seite
I.		EINLEITUNG	1
II.		EXPERIMENTELLES	6
III.		DIE DE VRIES THEORIE	9
	III.1	Parallel zur Helixachse einfallendes Licht	9
	III.2	Schräg zur Helixachse einfallendes Licht	22
IV.		ELLIPTISCH POLARISIERTES LICHT	25
	IV.1	Erzeugung elliptisch polarisierten Lichtes	25
	IV.2	Analyse elliptisch polarisierten Lichtes	26
V.		FLÜSSIGE KRISTALLE IN ELEKTRISCHEN UND MAGNETISCHEN FELDERN	28
	V.1	Cholesterisch-nematische Übergänge	28
	V.2	Williamsdomänen und Gridbildung	30
VI.		EIGENSCHAFTEN CHOLESTERISCHER SUBSTANZEN	32
	VI.1	Texturen	32
	VI.2	Reflexionsverhalten	33
	VI.3	Nematische Temperatur	34
VII.		STATISCHE EXPERIMENTE	36
	VII.1	Versuchsdurchführung	36
	VII.2	Cholesterische Mischungen von Cholesterinchlorid und Cholesterinlaurat	37
	VII.2A	CC : CL = 1,72 : 1	37

		Seite
VII.2A$_a$	Transmission bei gekreuzten Polarisatoren	37
VII.2A$_b$	Optische Rotation	44
VII.2A$_c$	Polardiagramme	44
VII.2A$_d$	Elliptizität	48
VII.2A$_e$	Diskussion der Meßergebnisse	54
VII.2A$_f$	Fluoreszenz	59
VII.2B	CC : CL = 1,754 : 1	64
VII.2C	CC : CL = 1,7 : 1	72
VII.2D	Mit Lecithin behandelte Glasplatten	74
VII.2E	Frequenzverhalten des cholesterisch-nematischen Überganges	79
VII.3	Cholesterische Mischungen aus der nematischen Phase ZLI 319 und Cholesterinchlorid	79
VII.3A	OR, Polardiagramme und Intensität bei gekreuzten Polarisatoren	79
VII.3B	Frequenzverhalten	87
VII.3B$_a$	Frequenzverhalten der Schwellspannung F_c^I	87
VII.3B$_b$	Frequenzverhalten der kritischen Spannung F_{CN}	89
VII.3B$_c$	Pitch	90
VII.4	Elastizitätskonstanten	91
VII.5	Diskussion der statischen Experimente	93
VIII.	KINETISCHE EXPERIMENTE	95
VIII.1	Versuchsdurchführung	95
VIII.2	Änderung der optischen Eigenschaften beim Abschalten einer Gleichspannung	98
VIII.2A	ZLI 319 : CC	98
VIII.2B	CC : CL	103

Seite

VIII.2C Dispersion und Spannungabhängigkeit des Ausschaltvorganges 110
VIII.3 Änderung der optischen Eigenschaften beim Einschalten einer Gleichspannung 112
VIII.3A CC : CL 112
VIII.3B ZLI 319:CC 118
VIII.3C Diskussion der kinetischen Experimente 124

IX. ZUSAMMENFASSUNG 128

X. LITERATURVERZEICHNIS 133

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534926_0010

I. EINLEITUNG

Einige organische Substanzen gehen beim Schmelzen nicht sofort vom festen in den flüssigen Zustand über, sondern durchlaufen eine oder mehrere Zwischenphasen. Genauere Untersuchungen zeigten, daß die Substanzen in diesen "Mesophasen" teils flüssig-isotrope teils fest-kristalline Eigenschaften aufweisen. Der Zustand wurde daher "flüssig-kristallin" und die Substanzen "Flüssige Kristalle" genannt. Man unterscheidet im Wesentlichen zwischen drei Zuständen[1,2,3] (s. Abb. 1):

a) Im smektischen Zustand sind die i.a. langgestreckten Moleküle bevorzugt parallel zueinander orientiert, während die Molekülschwerpunkte in äquidistanten Flächen angeordnet sind.

b) Im nematischen Zustand haben die Moleküle ebenfalls eine Vorzugsrichtung $\vec{L}$. Die Moleküle sind aber in ihrer Längsachse frei verschiebbar, sodaß der schichtartige Aufbau zerstört wird.

c) Im cholesterischen Zustand ist der Flüssigkristall aus nematischen Schichten derart aufgebaut, daß sich beim Fortschreiten von einer Schicht zur nächsten die Vorzugsrichtung $\vec{L}$ gleichsinnig um kleine, konstante Winkel ändert. Insgesamt resultiert eine schraubenförmige Anordnung. Man definiert den Abstand zwischen zwei Ebenen, deren Vorzugsrichtungen um 2π gegeneinander verdreht sind, als Ganghöhe oder "Pitch" P_o. Cholesterische Phasen entstehen, wenn die Moleküle ein oder

mehrere Asymmetriezentren besitzen.

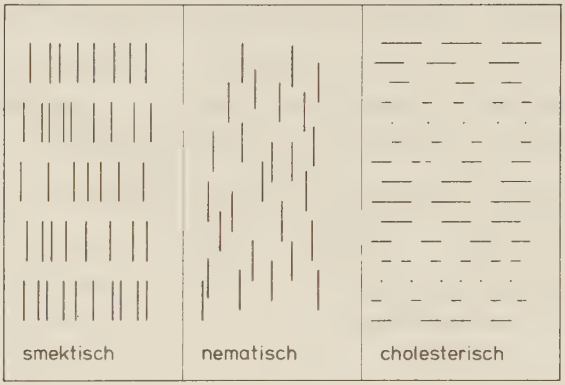


Abb. 1: Strukturbilder flüssigkristalliner Phasen

Während der kristallartige Aufbau des smektischen und des nematischen Zustandes durch Röntgenaufnahmen gesichert ist, beruhen die Modellvorstellungen über den Helixaufbau des cholesterischen Zustandes hauptsächlich auf der de Vries-Theorie[4].

Die flüssigen Kristalle sind doppelbrechend, d.h. die Phasengeschwindigkeit einer linear polarisierten Welle im flüssigen Kristall ist richtungsabhängig. Im smektischen und im nematischen flüssigen Kristall ist sie parallel zur optischen Achse langsamer als senkrecht dazu, d.h. smektische und nematische flüssige Kristalle verhalten sich optisch positiv. Hingegen verhält sich ein cholesterischer flüssiger Kristall

optisch negativ.

Die beiden auffallendsten Eigenschaften des cholesterischen flüssigen Kristalles sind seine große optische Aktivität und sein selektives Reflexionsvermögen. Läßt man monochromatisches, linear polarisiertes Licht parallel zur Helixachse einfallen, so wird die Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes für typische cholesterinische flüssige Kristalle um 10000 Grad/cm und mehr gedreht, während normale optisch aktive Kristalle im Sichtbaren ein Drehvermögen von größenmäßig 10 Grad/cm haben.

Variiert man die Wellenlänge des einfallenden Lichtes, so tritt in der Umgebung einer bestimmten Wellenlänge λ_o eine starke Reflexion auf. Diese Wellenlänge λ_o steht nach de Vries[4] über den Pitch P_o mit der Molekülanordnung in Beziehung:

$$\lambda_o = P_o \cdot \bar{n} \qquad (1)$$

Dabei ist $\bar{n}$ definiert als die Differenz der Brechungsindizes parallel und senkrecht zu einem Molekül: $\bar{n} = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Die reflektierte Welle ist zirkular polarisiert und zwar rechtszirkular wenn die Helix rechthändig und linkszirkular wenn die Helix linkshändig ist.[1,5,6,7*]

---

* Im Gegensatz zu de Vries wird in dieser Arbeit "rechtszirkular" so definiert, daß ein gegen den Lichtstrahl blickender Beobachter den E-Vektor im Uhrzeigersinn rotieren sieht.

Trifft dagegen eine links-(rechts-)zirkular polarisierte Welle auf eine rechts-(links-)händige Helix, so wird sie vollständig durchgelassen. Außerhalb des Bereiches maximaler Reflexion findet man eine starke optische Aktivität[8]. Dabei sind die Vorzeichen der optischen Aktivität für $\lambda < \lambda_o$ und $\lambda > \lambda_o$ verschieden[5,6,7].

Eine Rechtsschraube erhält man z.B.,wenn in der cholesterinischen Verbindung in Abb. 2 der Substituent X ein Cl ist, eine Linksschraube wenn X = COOR und R = Estergruppe ist. Der Pitch P_o ist temperaturabhängig, d.h. die Wellenlänge maximaler Reflexion und auch das Drehvermögen können durch Variation der Temperatur geändert werden.

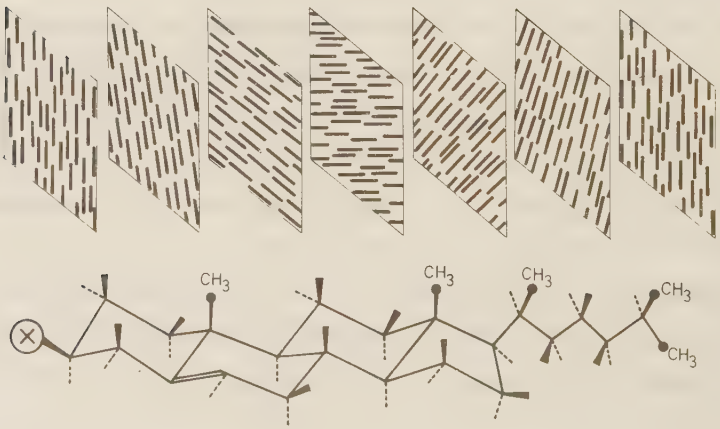


Abb. 2: oben: Schematische Darstellung der cholesterischen Phase
unten: Schematische Darstellung eines Cholesterinderivats

Mischt man eine links- und eine rechtsdrehende cholesterinische Substanz, so kompensieren sich bei einer bestimmten Temperatur, T_{nem}, die Verdrillungen, die Ganghöhe ist unendlich und es resultiert eine nematische Anordnung[1]. Bei höheren Temperaturen dominiert die eine bei tieferen Temperaturen die andere Verdrillungsrichtung.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Kinetik des (elektrischen) feldinduzierten cholesterisch-nematischen Überganges untersucht werden. Dazu wurden zunächst in einem statischen Experiment die feldinduzierten Texturänderungen mit einem Polarisationsmikroskop beobachtet und fotografiert. Aus den Fotos wurde der Pitch bestimmt. Parallel dazu wurden die Transmission bei verschiedenen Polarisatorstellungen, die optische Rotation und in einigen Fällen die Elliptizität des durchgehenden Lichtes bzw. die Emission eingebauter Fluoreszenzsonden gemessen. Daher konnten die im Mikroskop beobachteten Texturen mit diesen physikalischen Parametern korreliert werden.

Zur Untersuchung der Kinetik wurden die obigen physikalischen Größen (Transmission, optische Rotation, Fluoreszenz eingebauter Moleküle und Absorption eingebetteter Farbstoffmoleküle) als Funktion der Zeit nach Ein- bzw. Abschalten eines elektrischen Gleichfeldes gemessen. Unter Verwendung der Ergebnisse der statischen Experimente konnten Aussagen über den Mechanismus des feldinduzierten cholesterisch-nematischen Überganges gemacht werden.

II. EXPERIMENTELLES

Die benutzten Substanzen waren Mischungen der Cholesterinderivate Cholesterinchlorid (CC) und Cholesterinlaurat (CL) bzw. von Cholesterinchlorid und der nematischen Phase ZLI 319 der Firma Merck.

Für die Experimente wurden Sandwichzellen benutzt, die folgendermaßen hergestellt wurden (s. Abb. 3a): Zwei SnO_2-beschichtete Glasplättchen wurden mit Diäthyläther und destilliertem Wasser gereinigt, wobei mit einem Tuch in eine definierte Richtung gerieben wurde. Danach wurden auf jedes Glas eine Zu- und eine Ableitung aus Hochfrequenzlitze gelötet. Aus einer isolierenden Mylarfolie wurde ein Fenster (0,5 x 0,5 cm^2) ausgeschnitten. Danach wurde die Folie auf das eine Glasplättchen gelegt, die Substanz erwärmt, ein Tropfen in das Rechteck pipettiert und schließlich das Deckglas so aufgelegt, daß die Reiberichtungen der beiden Glasplatten übereinstimmten. Die Sandwichzelle wurde in einen Heiztisch der Firma Mettler (FP 52) gebracht, die Zuleitungen an einer Spannungsquelle und die Ableitungen am Speicheroszillographen (Tektronix, Type 549 Storage Oscilloscope) angeschlossen. Die Transmissionsversuche wurden mit einem Zeiss Universal Polarisationsmikroskop folgendermaßen durchgeführt (s. Abb. 3): Das Licht der Mikroskopleuchte durchstrahlte einen Verlauffiltermonochromator (420 - 700 nm) oder einen Interferenzfilter (λ = 534 nm), einen Polarisator, die temperierte Probe, den Analysator und

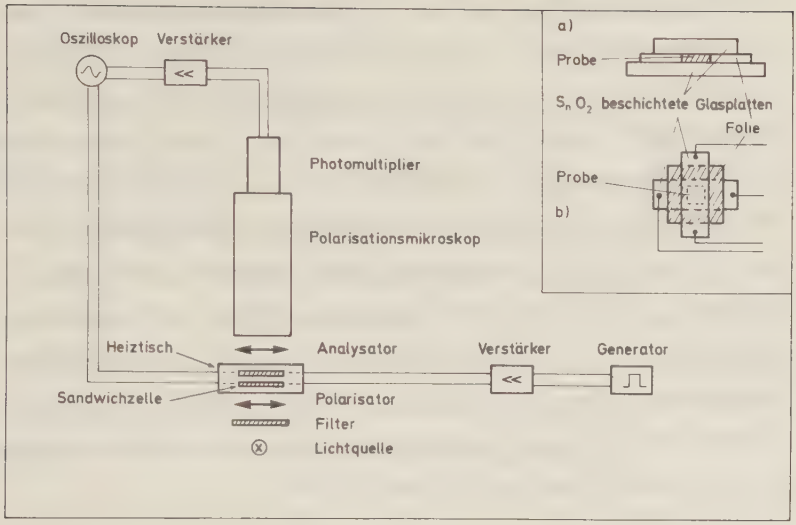


Abb. 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus
a) Schematische Darstellung der Meßzelle

traf über das Mikroskop auf den Photomultiplier. Die Photomultiplierspannung wurde über einen Verstärker dem Oszilloskop zugeführt. Vom Generator (Hewlett-Packard 3310A Function Generator) wurde ein Rechteckimpuls variierbarer Breite erzeugt, über einen Verstärker an die Probe und von hier an das Oszilloskop gelegt. Im statischen Experiment wurde der Generator durch eine Gleichspannungsquelle ersetzt. Mit diesem Versuchsaufbau konnten daher gleichzeitig die an der Probe angelegte Spannung und die Transmission der Probe gemessen werden.

Für die Fluoreszenzmessungen im Durchlicht wurde die Probe mit einer HBO 100 W/2 Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Als Wärmeschutzfilter diente eine wässerige $NiSo_4$-Lösung. Es wurde ein Erregerfilter BG12 (Zeiss) mit einem Durchlaßmaximum bei 400 nm und einem Durchlaßbereich von 330 bis 500 nm vor der Probe und ein Sperrfilter 50 (Zeiss Kantenfilter, das bei 500 nm öffnet) hinter der Probe verwendet. In einem separaten Experiment wurde gezeigt, daß das Anregungslicht den Photomultiplierstrom nicht merklich beeinflußte. Polarisationsmessungen der Fluoreszenz konnten nicht durchgeführt werden, da Analysator und Sperrfilter in die gleiche Aussparung am Mikroskop eingeführt werden müssen.

Der Arbeitsabstand Objektiv - Probe war (bedingt durch den Mettler-Heiztisch) sehr groß, sodaß geeignete Objekte für starke Vergrößerungen benutzt werden mußten. Die Versuche in der vorliegenden Arbeit wurden daher größtenteils mit einem Objektiv Achromat UD 40/0,65 C der Firma Zeiss mit einem Arbeitsabstand von 6,8 mm durchgeführt. Es ergab sich dadurch eine 1000-fache Vergrößerung. Durch eine am Institut gebaute Vorrichtung konnte der Photomultiplier wahlweise durch einen Fotoapparat ersetzt werden.

Der Mettler-Heiztisch regelte die Temperatur auf $\pm$ 0,1° C genau.

III. DIE DE VRIES THEORIE

III.1 Parallel zur Helixachse einfallendes Licht

Die optischen Eigenschaften der cholesterischen flüssigen Kristalle sind schon seit langem bekannt. So hatte 1905 O. Lehmann[8] das starke optische Rotationsvermögen erkannt und Alsleben[7] 1915 die selektive Reflexion von zirkularpolarisiertem Licht nachgewiesen. Außerdem war bekannt, daß die Wellenlänge λ_o des Reflexionsmaximums stark vom Inzidenzwinkel ϕ abhängt und durch eine Art Bragg-Reflexion

$$\lambda_o = 2d \sin \phi \qquad (2)$$

beschrieben werden kann.

Erst 1950 wurden die beiden erstgenannten Phänomene von de Vries[4] in seiner Theorie befriedigend erklärt. De Vries ging dabei von einem schichtartigen Aufbau des cholesterischen flüssigen Kristalls aus. Jede Schicht besteht danach aus zueinander parallelen Molekülen, deren Längsachsen in der Schichtebene liegen. Geht man von einer Schicht zur nächsten, so ändert sich die Vorzugsrichtung um kleine, konstante Winkel. Insgesamt erhält man eine schraubenförmige Anordnung. Der Abstand zwischen zwei Ebenen, deren Vorzugsrichtungen um 2π gegeneinander verdreht sind, wird Ganghöhe oder Pitch P_o genannt. Einen ähnlichen Aufbau hatte Reusch 1869 untersucht[9],

indem er optisch einachsige Glimmerplättchen, deren optische Achsen parallel zur Oberfläche verliefen, so anordnete, daß die optischen Achsen beim Fortschreiten von einer Schicht zur nächsten, um einen konstanten, kleinen Winkel gedreht wurden. Reusch hatte bei dieser Anordnung eine Drehung der Polarisationsebene des parallel zur Achse durchgehenden, linear polarisierten Lichtes beobachtet.

De Vries beschränkt sich in seiner Theorie auf eine in z-Richtung, parallel zur Helixachse (d.h. senkrecht zu den Schichten), einfallende Welle und benutzt zwei Koordinatensysteme: Das erste Koordinatensystem (x,y,z) ist das feste Laborsystem, das zweite ein umlaufendes Molekülsystem (ξ,η,ζ) (s. Abb. 4). Jede Schicht ist gegen die nächste um den Winkel

$$\Phi = 2\pi\ z/p \qquad (3)$$

gedreht.

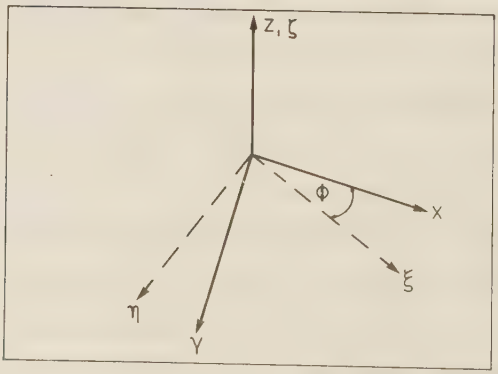


Abb. 4: Laborsystem (x,y,z) und umlaufendes Molekülsystem (ξ,η,ζ)

Im festen Laborsystem (x,y,z) gelten die Maxwell'schen Gleichungen:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial^2 D_x}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2}; \quad \frac{1}{c}\frac{\partial^2 D_y}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2}; \quad D_z = 0 \tag{4}$$

c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum; E_x, E_y, E_z = Komponenten der elektrischen Feldstärke; D_x, D_y, D_z = Komponenten der dielektrischen Verschiebung. Die Koordinatentransformation ergibt:

$$\begin{aligned} E_x &= E_\xi \cos\phi - E_\eta \sin\phi & D_x &= D_\xi \cos\phi - D_\eta \sin\phi \\ E_y &= E_\xi \sin\phi - E_\eta \cos\phi & D_y &= D_\xi \sin\phi - D_\eta \cos\phi \\ E_z &= E_\zeta & D_z &= D_\zeta \end{aligned} \tag{5}$$

Damit erhält man für die Maxwell'schen Gleichungen im Molekülsystem:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 D_\xi}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 E_\xi}{\partial z^2} - \frac{4\pi}{p}\frac{\partial E_\eta}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\xi \\ \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 D_\eta}{\partial t^2} &= \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{p}\frac{\partial E_\xi}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\eta \end{aligned} \tag{6}$$

Als Lösung dieses Gleichungssystems versucht de Vries eine im "geschraubten System" elliptisch polarisierte Welle in z-Richtung:

$$E_\xi = A\, e^{2\pi i\left(\frac{t}{T} - \frac{m\cdot z}{\lambda}\right)}; \qquad E_\eta = i\, B\, e^{2\pi i\left(\frac{t}{T} - \frac{m\cdot z}{\lambda}\right)} \tag{7}$$

A,B = Amplituden der Partialwellen; m = "funktionaler" Brechungsindex; λ = Wellenlänge. Mit

$$D_\xi = \varepsilon_1 E_\xi \quad \text{und} \quad D_\eta = \varepsilon_2 E_\eta \tag{8}$$

(wobei ε_1, ε_2 die Dielektrizitätskonstanten parallel und senkrecht zu einem Molekül sind,) folgt aus (6) und (7):

$$A \frac{\varepsilon_1}{\lambda^2} = A \frac{m^2}{\lambda^2} + 2 B \frac{m}{\lambda p} + \frac{A}{p^2} \qquad \text{und}$$

$$B \frac{\varepsilon_2}{\lambda^2} = B \frac{m^2}{\lambda^2} + 2 A \frac{m}{\lambda p} + \frac{B}{p^2} \tag{9}$$

Eliminiert man aus den Gleichungen (9) das Verhältnis A/B, so ergibt sich für den funktionalen Brechungsindex m eine Gleichung 4. Grades:

$$m^4 - m^2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\,\lambda^2/p^2) + (\varepsilon_1 - \lambda^2/p^2)(\varepsilon_2 - \lambda^2/p^2) = 0 \tag{10}$$

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, indem man "reduzierte Größen" λ' und m' einführt:

$$\lambda' = \lambda/p\,\sqrt{\varepsilon} \quad \text{und} \quad m' = m/\sqrt{\varepsilon} \tag{11a}$$

wobei

$$\varepsilon = 1/2\,(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \text{ und } \alpha = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tag{11b}$$

ist. Für m' ergibt sich:

$$m'^4 - 2m'^2(1 + \lambda'^2) + (1 - \alpha - \lambda'^2)(1 + \alpha - \lambda'^2) = 0 \quad (12)$$

$$m'_{2,1} = (1 + \lambda'^2) \pm \sqrt{4\lambda'^2 + \alpha^2} \quad (13)$$

oder

$$m'_{11} = \sqrt{1 + \lambda'^2 - \sqrt{4\lambda'^2 + \alpha^2}}\ ;\ m'_{12} = -m'_{11}$$

$$m'_{21} = \sqrt{1 + \lambda'^2 + \sqrt{4\lambda'^2 + \alpha^2}}\ ;\ m'_{22} = -m'_{21} \quad (14)$$

Zu jedem dieser vier Brechungsindizes gibt es nach Gl. (7) eine elliptisch polarisierte Welle. Von den 4 entstehenden Wellen sollten 2 reflektiert und 2 transmittiert werden.

Es muß nach Gl. (12) und (13) gelten:

$$m'^2_2 \cdot m'^2_1 = (1 - \alpha - \lambda'^2)(1 + \alpha - \lambda'^2) \quad (15)$$

Im Bereich $1 - \alpha < \lambda'^2 < 1 + \alpha$ wird die rechte Seite negativ. Da m'^2_2 immer positiv ist, muß m'^2_1 im Bereich $1 - \alpha < \lambda'^2 < 1 + \alpha$ negativ sein; d.h. in diesem Bereich erhält man für m'_{11} und m'_{12} imaginäre Werte.

Die Elliptizität einer Welle ergibt sich nach de Vries aus (9) und (11a)

$$f = \frac{B}{A} = \frac{1 - \alpha - m'^2 - \lambda'^2}{2m'\lambda'} \quad (16)$$

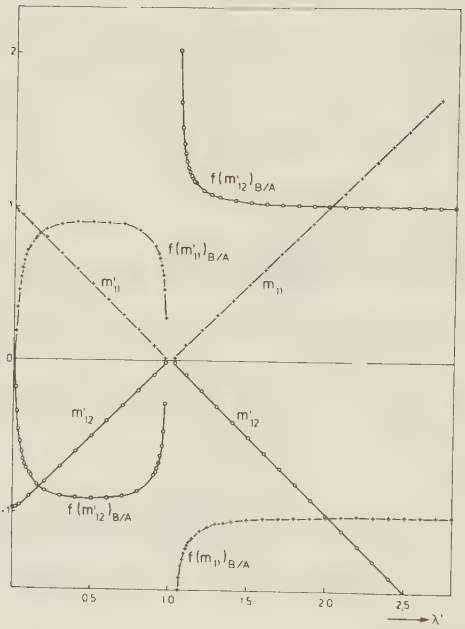


Abb. 5a: Abhängigkeit der funktionalen Brechungsindizes m'_{11}, m'_{12} und der Elliptizität der zugehörigen Partialwellen von λ'

In den Abb. 5a und 5b sind m'_{11}, m'_{12} bzw. m'_{21}, m'_{22} und die zugehörigen Elliptizitäten f = B/A bzw. f = A/B in Abhängigkeit von λ' gezeichnet. Dabei bedeutet z.B. $f(m'_{22})_{A/B}$ die Elliptizität für den funktionalen Brechungsindex m'_{22}, und es ist $f = A/B = 2m'\lambda'/(1 - \alpha - m'^2 - \lambda'^2)$ mit A < B gezeichnet. Für A > B ist die große Ellipsenachse parallel zur ξ-Achse und bei A < B parallel zur η-Achse.

So sieht man z.B. in Abb. 5a, daß die Partialwelle mit dem Index "11" (P_{11}) mit wachsendem λ' bis $\lambda' = 1$ zunächst linear,

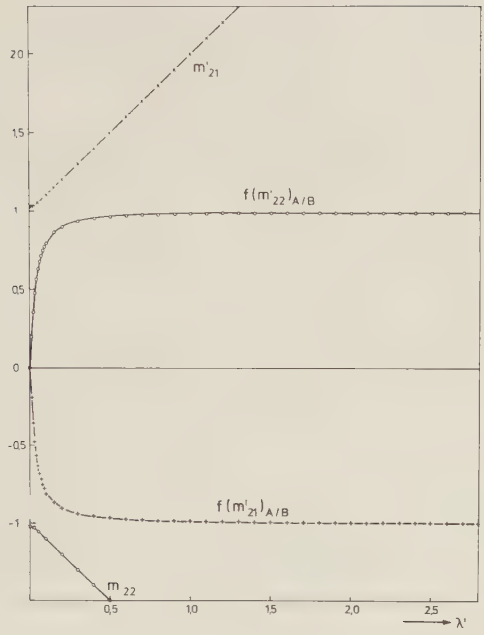


Abb. 5b: Abhängigkeit der funktionalen Brechungsindizes m'_{21}, m'_{22} und der Elliptizität der zugehörigen Partialwellen von λ'

dann elliptisch, fast zirkular und wieder elliptisch polarisiert ist. Die große Ellipsenachse ist dabei parallel zur ξ-Achse. Für $\lambda' > 1$ ändert sich das Vorzeichen der Rotation, und die große Ellipsenachse ist parallel zur η-Achse. Mit wachsendem λ' ist die Partialwelle linear, elliptisch und dann zirkular polarisiert. Bei der Partialwelle P_{12} ändert sich gegenüber der Partialwelle P_{11} nur der Rotationssinn.

Die an cholesterischen flüssigen Kristallen beobachtete Drehung

der Polarisationsebene kommt nun dadurch zustande, daß sich die beiden transmittierten Partialwellen (die unterschiedliche Phasengeschwindigkeit haben) nach Verlassen des Kristalls zu einer elliptisch polarisierten Welle zusammensetzen.

Gleichung (7) soll eine sich in z-Richtung ausbreitende Welle darstellen. Deshalb muß man die positiven funktionalen Brechungsindizes m'_{11} und m'_{21} für die beiden transmittierten Partialwellen wählen. Es mögen Ψ_1 und Ψ_2 die Winkel zwischen den elektrischen Vektoren der Partialwellen 1 und 2 und der ortsfesten x-Achse sein[10]. Ψ_1 und Ψ_2 setzen sich dabei zusammen aus dem Winkel $\Delta\varphi_M$ des Molekülsystems gegen die raumfeste x-Achse und den Winkeln $\Delta\varphi_1$, $\Delta\varphi_2$ der elektrischen Vektoren der Partialwellen 1 und 2 gegen das Molekülsystem. Da die elektrischen Vektoren der beiden Partialwellen im Bereich $0 < \lambda'^2 < 1 - \alpha$ in entgegengesetzter Richtung rotieren, gilt (s. Abb. 6):

$$\Psi_1 = \Delta\varphi_M + \Delta\varphi_1; \qquad \Psi_2 = \Delta\varphi_M - \Delta\varphi_2 \tag{17}$$

Außerdem gilt für kleine Doppelbrechungen:

$$\Delta\varphi_M = 2\pi\, \Delta z/p; \qquad \Delta\varphi_1 = 2\pi\, m'_{11}\, \Delta z/p\lambda$$

$$\Delta\varphi_2 = 2\pi\, m'_{21}\, \Delta z/p\lambda' \tag{18}$$

Die beiden Partialwellen sind daher um folgende Winkel gegen

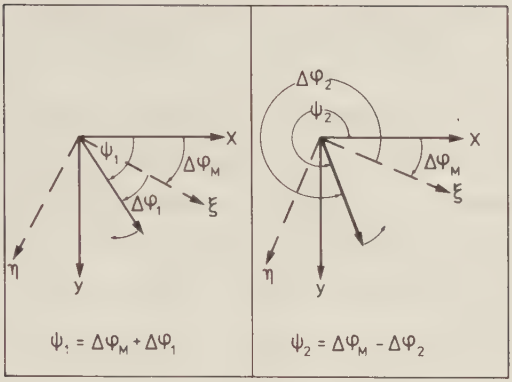


Abb. 6: Zusammensetzung des Winkels Ψ_1 (Ψ_2) des elektrischen Vektors der Partialwelle 1 (2) aus dem Winkel $\Delta\varphi_M$ des Molekülsystems gegen die raumfeste x-Achse und dem Winkel $\Delta\varphi_1$ ($\Delta\varphi_2$) des elektrischen Vektors der Partialwelle 1(2) gegen das Molekülsystem.

das raumfeste System gedreht:

$$\Psi_1 = \frac{2\pi}{p}\,\Delta z\,\left(1 + \frac{m'_{11}}{\lambda'}\right)$$
$$\Psi_2 = \frac{2\pi}{p}\,\Delta z\,\left(1 - \frac{m'_{21}}{\lambda'}\right) \qquad (19)$$

Dann ergibt sich für die Drehung der Polarisationsebene einer eintretenden, linear polarisierten Welle:

$$\frac{\Psi}{\Delta z} = \frac{1}{2\Delta z}\,(\Psi_1 + \Psi_2) = \frac{2\pi}{p}\,\left(2 + \frac{m'_{11} - m'_{21}}{\lambda'}\right) \qquad (20)$$

In Abb. 7a sind die Drehwinkel $\frac{\Psi_1}{\Delta z}$, $\frac{\Psi_2}{\Delta z}$ sowie $\frac{\Psi}{\Delta z}$ (mit einem

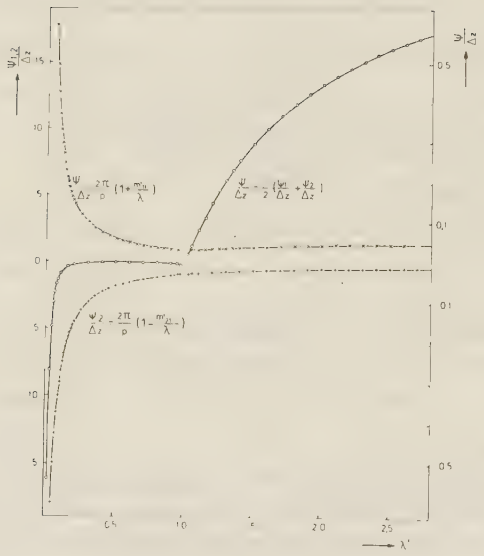


Abb. 7a: Abhängigkeit der Drehwinkel der Partialwellen P_{11} ($\Psi_1/\Delta z$), P_{21} ($\Psi_2/\Delta z$) sowie der optischen Rotation der aus den Partialwellen zusammengesetzten Gesamtwelle ($\Psi/\Delta z$) von der reduzierten Wellenlänge λ'

anderen Maßstab) für $\alpha = 0{,}05$ und $P = 7$ gezeichnet.

Im Experiment findet man links und rechts der Wellenlänge maximaler Reflexion (d.h. von $\lambda' = 1$) starke optische Rotation mit entgegengesetztem Drehsinn, wobei die optische Aktivität mit wachsender Entfernung von $\lambda' = 1$ zunächst auf beiden Seiten kleiner wird. Diese Beobachtungen stimmen nicht mit dem Kurvenverlauf für die transmittierte Welle Ψ in Abb. 7a überein.

De Vries hat aus dieser Diskrepanz geschlossen, man müsse für m'_{11} im Bereich $1 + \alpha < \lambda'^2$ den funktionalen Brechungsindex m'_{12} nehmen. Behält man in diesem Bereich weiterhin m'_{11} als funktionalen Brechungsindex, so rotieren nach Abb. 5a und 5b die beiden Partialwellen in der gleichen Richtung; d.h. in Gl. (17) ändert sich das Vorzeichen von $\Delta\varphi_1$. Sowohl für m'_{11} als auch für m'_{12} ändert sich daher in Gl. (19) das Vorzeichen von m'_{11}/λ', da nach Gl. (14) gilt: $m'_{11} = -m'_{12}$. In Abb. 7b sind die beiden Partialwellen und die transmittierte Gesamtwelle für diesen Fall dargestellt. Tatsächlich ergibt sich im Bereich $1 + \alpha < \lambda'^2$ der erwartete Abfall in der

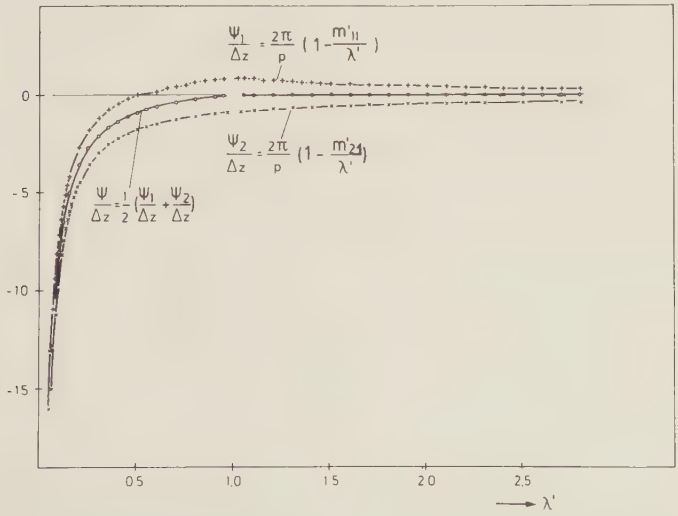


Abb. 7b: Abhängigkeit der optischen Rotation der Partialwellen P_{11}, P_{21} und der Gesamtwelle von λ'. Für die Partialwelle P_{21} gilt in Gl. (19) ein positives Vorzeichen vor m'_{21}/λ'.

optischen Rotation, wobei der Drehsinn für diesen Bereich entgegengesetzt zu dem für den Bereich $1 - \alpha > \lambda'^2$ ist. Es ist daher nicht nötig, im Bereich $1 + \alpha < \lambda'^2$ den Brechungsindex m'_{12} zu wählen.

In Abb. 7c ist der Verlauf der optischen Rotation im Bereich $0{,}95\ \lambda' < \lambda' < 1{,}05\ \lambda'$ für verschiedene Vorzeichenkombinationen der funktionalen Brechungsindizes m'_{11} und m'_{21} in Gl. (19) genauer dargestellt.

Für $4\ \lambda'^2 > \alpha^2$ kann man m'_{11} und m'_{21} in Gl. (14) entwickeln

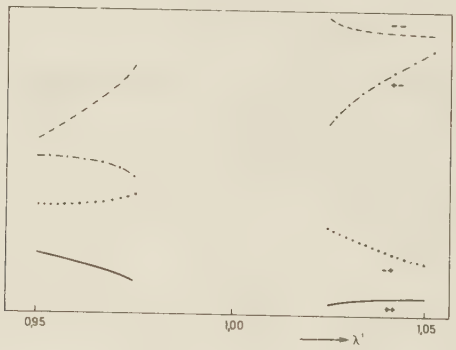


Abb. 7c: Abhängigkeit der optischen Rotation der aus den Partialwellen P_{11} und P_{21} zusammengesetzten Gesamtwelle von der reduzierten Wellenlänge λ' für verschiedene Vorzeichenkombinationen der funktionalen Brechungsindizes m'_{11} und m'_{21}. Von den doppelten Vorzeichen an den Kurven bezieht sich das erste auf m'_{11}/λ' und das zweite auf m'_{21}/λ' in Gl. (19). Die Kurven sind für verschiedene Ordinatenmaßstäbe gezeichnet.

und erhält:

$$m'_{11} \approx 1 - \lambda' - \frac{\alpha^2}{8\lambda'(1 - \lambda')} + \cdots$$

$$m'_{21} \approx 1 + \lambda' + \frac{\alpha^2}{8\lambda'(1 + \lambda')} + \cdots \qquad (21)$$

Setzt man diese Werte in Gl. (20) ein, so ergibt sich für die optische Rotation:

$$\frac{\Psi}{\Delta z} = - \frac{2\pi}{p} \frac{\alpha^2}{8\lambda'^2(1 - \lambda'^2)} \qquad (22)$$

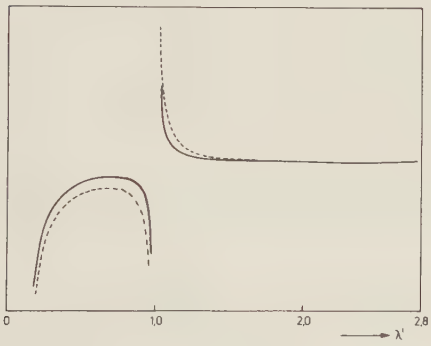


Abb. 7d: Abhängigkeit der optischen Rotation der Gesamtwelle von λ'. Die gestrichelte Kurve zeigt die aus der de Vries Formel (22) berechnete optische Rotation (OR). Die durchgezogene Kurve zeigt die OR, die man für $\lambda'^2 < 1 - \alpha$ in Abb. 7a und für $1 + \alpha < \lambda'^2$ in Abb. 7b erhält.

Das Minuszeichen gilt dabei für einen Beobachter, der mit dem Lichtstrahl in Fortpflanzungsrichtung des Lichtes blickt. Für einen Beobachter, der dem Lichtstrahl entgegenblickt, gilt ein Pluszeichen.

In Abb. 7d ist die so erhaltene optische Rotation gegen λ' aufgetragen (gestrichelte Kurve). Zum Vergleich ist im gleichen Maßstab die optische Rotation eingezeichnet, die man für $\lambda'^2 < 1 - \alpha$ in Abb. 7a und für $1 + \alpha < \lambda'^2$ in Abb. 7b erhält (durchgezogene Kurve).

Es ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung der beiden Kurven, sodaß die von de Vries angegebene Näherungsformel (22) den Verlauf der optischen Rotation recht gut beschreibt. Genaue Berechnungen von α und p mit Hilfe der Gleichung (22) sind allerdings nicht möglich.

III.2 Schräg zur Helixachse einfallendes Licht

Die de Vries Theorie gilt nur für parallel zur Helixachse einfallendes Licht. Vor kurzem hat van Doorn[4a] diese Theorie auf schrägen Lichteinfall bei verdrehten nematischen Schichten erweitert. Diese Näherung gilt daher auch für cholesterische Phasen mit großem Pitch. Die de Vries Formel (22) geht mit den Gleichungen (11a) und (11b) über in:

$$\frac{\Psi}{\Delta z} = \frac{\pi}{4\lambda^2} \frac{p_o \alpha^2 \varepsilon}{(1 - \frac{\lambda^2}{p_o^2 \varepsilon})} \qquad (23)$$

Für $n_2 \approx n_1$ gilt:

$$\alpha^2 \varepsilon \approx (n_2 - n_1)^2 = (\Delta n)^2 \tag{24}$$

Damit erhält man für $\lambda < P_o^2 \cdot \varepsilon$ aus Gl. (23):

$$\frac{\Psi}{\Delta z} = - \frac{\pi P_o}{4\lambda^2} (\Delta n)^2 \tag{25}$$

Für schrägen Lichteinfall müssen ε_1 und P_o durch

$$\varepsilon_1 \longrightarrow \left[\frac{\cos^2\theta}{\varepsilon_\parallel} + \frac{\sin^2\theta}{\varepsilon_\perp} \right]^{-1} \text{ bzw. } P_o \longrightarrow P_o/\cos\theta \tag{26}$$

ersetzt werden. θ ist dabei der Winkel zwischen dem einfallenden Licht und der Helixachse. Für die optische Rotation bei schrägem Lichteinfall erhält man mit diesen Substitutionen aus Gl. (25):

$$\frac{\Psi}{\Delta z} = - \frac{\pi P_o}{4\lambda^2} \frac{[\Delta n(\theta)]^2}{\cos\theta} \tag{27}$$

mit

$$\Delta n(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\cos\theta}{n_\parallel}\right)^2 + \left(\frac{\sin\theta}{n_\perp}\right)^2}} - n_\perp \tag{28}$$

In Abb. 8 ist $[\Delta n(\theta)]^2/\cos\theta$ gegen den Winkel θ aufgetragen. Mit wachsendem Winkel θ zwischen einfallendem Licht und Helixachse nimmt dabei die optische Rotation ab.

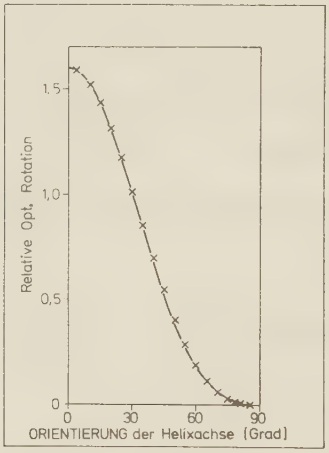


Abb. 8: Optische Rotation (nach Gl. (27)) als Funktion des Winkels θ zwischen der Helixachse und der Ausbreitungsrichtung des Lichtes.

IV. ELLIPTISCH POLARISIERTES LICHT

IV.1 Erzeugung elliptisch polarisierten Lichtes[10a]

In einem x,y,z-System falle linear polarisiertes Licht in z-Richtung senkrecht auf ein doppelbrechendes Plättchen, das parallel zur optischen Achse geschnitten ist. Dann wird das linear polarisierte Licht i.a. in 2 Komponenten mit den Amplituden a und b aufgespalten, die im Hauptschnitt und senkrecht dazu schwingen. Beim Durchlaufen des Plättchens entsteht eine Phasendifferenz ϕ zwischen den beiden Schwingungen, die durch folgende Gleichungen dargestellt werden können:

$$x = a \sin \omega t \tag{29}$$

$$y = b \sin (\omega t - \phi) \tag{30}$$

Durch Elimination der Zeit t ergibt sich als resultierende Schwingungsbahn die Gleichung einer Ellipse:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - \frac{2xy}{ab} \cos \phi = \sin^2 \phi \tag{31}$$

Die Hauptachsen der Ellipse sind i.a. gegen die x,y-Achsen gedreht. Da $-a \leq x \leq a$ und $-b \leq y \leq b$ kann die Ellipse in ein Rechteck mit den Seiten 2a und 2b eingezeichnet werden.

Eine genauere Analyse der Gleichung (31) zeigt, ob es sich um linear polarisiertes ($\phi = 0,\pi,2\pi,...$) zirkular polarisiertes ($\phi = \frac{\pi}{2}$; $a = b$) oder elliptisch polarisiertes Licht handelt.

IV.2 Analyse elliptisch polarisierten Lichtes

Man kann sich eine elliptische Schwingung aus 2 zueinander senkrecht schwingenden, linear polarisierten Wellen (mit der Phasendifferenz $\phi = \frac{\pi}{2}$) zusammengesetzt denken.

$$x' = a_1 \sin \omega t$$
$$y' = b_1 \sin (\omega t + \frac{\pi}{2}) \qquad (32)$$

Legt man ein $\lambda/4$-Plättchen so in den Strahlengang, daß die Achsen des Plättchens mit denen der Ellipse x' und y' übereinstimmen, so wird die y'-Komponente um $\pi/2$ verzögert und man erhält eine linear polarisierte Welle, die durch die Gleichung

$$y' = \frac{b_1}{a_1} x' \qquad (33)$$

im x', y'-System beschrieben wird.

Bringt man nun hinter das $\lambda/4$-Plättchen einen Analysator in den Strahlengang, so kann man durch Drehen dieses Analysators

erreichen, daß das Licht ausgelöscht wird. Aus dem Drehwinkel des Analysators (bezüglich der x'-Achse), kann man die Steigung $\frac{b_1}{a_1}$, d.h. die Elliptizität der elliptischen Schwingung feststellen.

Diese eben beschriebene Methode wurde in den Experimenten benutzt, um die Elliptizitäten des transmittierten Lichtes zu bestimmen.

V. FLÜSSIGE KRISTALLE IN ELEKTRISCHEN UND MAGNETISCHEN FELDERN

V.1 Cholesterisch-nematische Übergänge

Während der Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf nematische flüssige Kristalle schon länger bekannt ist[1], wurden die ersten Untersuchungen über den Einfluß elektrischer Felder auf cholesterische flüssige Kristalle erst 1965 von Muller[11] durchgeführt.

Eine Ausrichtung der Moleküle parallel zum elektrischen bzw. magnetischen Feld wird i.a. erwartet, wenn die dielektrische Konstante bzw. die diamagnetische Suszeptibilität positiv ist[3]. Die Ausrichtung im elektrischen Feld wird jedoch durch das permanente Dipolmoment und die Polarisierbarkeit der Moleküle bestimmt[12]. Bringt man eine cholesterische Substanz mit $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} > 0$ bzw. $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} > 0$ ($\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$ = dielektrische Konstanten parallel und senkrecht zur langen Molekülachse, $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ = diamagnetische Suszeptibilität parallel und senkrecht zur langen Molekülachse) in ein elektrisches oder magnetisches Feld, so sollte sich die Helix bei genügend hoher Feldstärke aufwickeln; d.h. es sollte eine nematische Struktur entstehen. Ein solcher Übergang wurde tatsächlich experimentell von Wysocki[13] bzw. E. Sackmann[14] und deren Mitarbeitern beobachtet. Die Theorien für einen cholesterisch-nematischen Übergang wurden unabhängig voneinander von R.B. Meyer[15] für elektrische Felder und von de Gennes[16] für

elektrische und magnetische Felder entwickelt. Das nach diesen Theorien zu erwartende Aufwickeln der Helix bei cholesterischen flüssigen Kristallen mit positiver DK- bzw. Suszeptibilitätsanisotropie durch elektromagnetische Felder, die senkrecht zur Helixachse angelegt sind, wurde experimentell von Kahn[17] für elektrische Felder und von R.B. Meyer[18] und Durand[19] für magnetische Felder bestätigt. Die kritische Feldstärke F_{CN}, bei der die cholesterische in eine nematische Struktur ausgerichtet wird, ist gegeben durch[16]

$$F_{CN} = \frac{\pi^2}{P_o} \sqrt{\frac{4\pi K_{22}}{\Delta\varepsilon}} \qquad (34)$$

(P_o = Pitch, wenn keine Spannung angelegt ist; K_{22} = Elastizitätskonstante für Drillung).

Wird das elektrische Feld parallel zur Helixachse angelegt, so muß man nach R.B. Meyer[15] zwei Fälle unterscheiden, je nachdem ob die Elastizitätskonstante für Drillung K_{22} größer oder kleiner als die Elastizitätskonstante für Biegung K_{33} ist.

a) $K_{22} < K_{33}$

In diesem Fall sollte sich die Helixachse um 90^o drehen bis sie senkrecht zum elektrischen Feld liegt. Dann sollte sich die Helix aufwickeln; d.h. der Pitch sollte bei F_{CN} unendlich groß werden. Diese Aussage wurde experimentell von Ohtsuka[20,21] bzw. Wysocki[22] und Mitarbeitern bestätigt.

b) $K_{22} > K_{33}$

Die Theorie sagt für diesen Fall eine sogenannte "konische Deformation" voraus. Die Helix sollte sich mit zunehmender Feldstärke zusammenziehen (d.h. der Pitch sollte kleiner werden), wobei die einzelnen "nematischen" Schichten der cholesterischen Substanz nicht mehr senkrecht zur Helixachse bleiben, und die Helixachse sich langsam dreht. Die Pitchkontraktion erfolgt dabei im Bereich[15]

$$\frac{K_{33}}{K_{22}} F_{CN} \leq F \leq F_{CN} \qquad (35)$$

und der cholesterisch-nematische Übergang findet wieder bei der kritischen Spannung F_{CN} statt.

V.2 Williamsdomänen und Gridbildung

Reibt man zwei Glasplatten definiert in einer Richtung, bringt dann eine nematische Substanz mit negativer DK-Anisotropie ($\Delta\varepsilon < 0$) zwischen die Platten und legt ein elektrisches Feld senkrecht zu ihnen an, so sieht man bei langsamer Erhöhung der Spannung ein regelmäßiges 1-dimensionales Muster von parallelen Linien erscheinen. Dieses Muster wird nach seinem Entdecker "Williams-Domäne"[26] genannt. Nach Durand[27] und Penz[28] entsteht dieses Streifenmuster durch einen elektrohydrodynamischen Prozeß.

Bei cholesterischen Substanzen erhält man bei geringen Spannungen sowohl für negative als auch positive DK-Anisotropie ein 2-dimensionales Muster, wenn die Helixachse senkrecht zur Spannung und parallel zu den Glasflächen ist[29-33]. Der Pitch wird dabei nicht und die Lage der Helixachse nur leicht geändert. Helfrich hat für diese "Gridbildung" für cholesterische Substanzen eine statische[34] und eine elektrohydrodynamische[35] Theorie aufgestellt und die Schwellspannung F_c^I, bei der die Gridbildung beginnt, sowie die Periodizität des Grids berechnet. Für diese beiden Größen erhält er im statischen Fall:

$$\lambda^2 = \sqrt{\frac{2K_{33}}{K_{22}}}\, P_o \cdot d \qquad (36)$$

und

$$F_c^I = 2\pi \sqrt{\frac{4\pi}{(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})P_o \cdot d} \cdot \sqrt{2K_{22}\, K_{33}}} \qquad (37)$$

VI. EIGENSCHAFTEN CHOLESTERISCHER SUBSTANZEN

VI.1 Texturen

Cholesterische flüssige Kristalle haben zwei stabile Zustände: den planaren und den fokal konischen Zustand[37,38]. Bei der planaren Textur sind die Helixachsen senkrecht zur Glasoberfläche. In der fokal konischen Textur sind die Winkel zwischen den Helixachsen und der Oberflächennormale unregelmäßig verteilt.

Betrachtet man die planare Textur senkrecht zu den Oberflächen mit einem Polarisationsmikroskop, so sieht man i.a. eine einfarbige Fläche, die teilweise von Diskontinuitätslinien durchzogen wird. Die Diskontinuitäten entstehen durch Grenzschichten zwischen verschieden orientierten Bereichen. Die planare Struktur zeigt eine von de Vries[4] berechnete optische Rotation und eine selektive Reflexion. Die fokal konische Textur erkennt man bei großem Pitch im Mikroskop an den abwechselnd hellen und dunklen Streifen, den sogenannten "Fingerprints". Die Streifen entstehen durch den sich periodisch ändernden Brechungsindex[18]. Der Abstand zwischen zwei dunklen bzw. zwei hellen Streifen ist gleich dem halben Pitch[18,40]. Der fokal konische Zustand zeigt weder optische Rotation noch selektive Reflexion. Der Pitch im fokal konischen und im planaren Zustand stimmen überein[39].

VI.2 Reflexionsverhalten

Bei einem Gemisch einer rechtshändigen und einer linkshändigen cholesterischen Substanz ist die Wellenlänge maximaler Reflexion λ_o von der Konzentration der beiden Komponenten abhängig[1]. Bei einer gegebenen Temperatur kompensieren sich die Verdrillungen der beiden Komponenten bei einer bestimmten Konzentration vollständig, sodaß eine nematische Struktur resultiert. Die Helix der Mischung ändert beim Durchgang durch

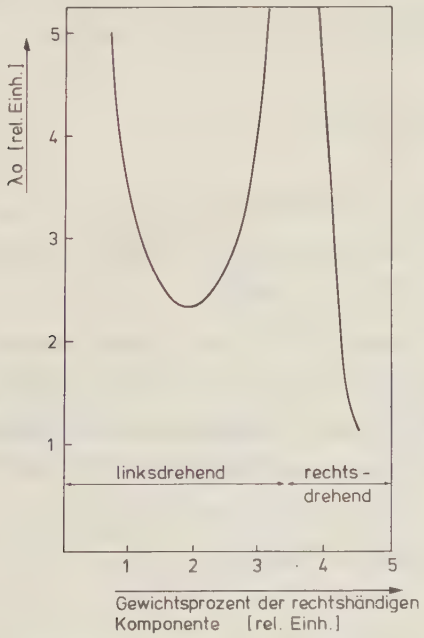


Abb. 9: Abhängigkeit der Wellenlänge maximaler Reflexion von den Gewichtsprozenten der rechtshändigen Komponente in einer Mischung aus einer rechts- und einer linkshändigen cholesterischen Substanz.

diese "kompensierte Mischung" ihren Drehsinn, d.h. auch die optische Rotation ändert hier ihr Vorzeichen. Trägt man für eine bestimmte Temperatur die Wellenlänge λ_o gegen die Gewichtsprozente der rechtshändigen cholesterischen Substanz auf, so ergeben sich ähnliche Kurven wie die in Abb. 9 gezeigte[41,42].

Ähnliches Verhalten zeigen Mischungen von nematischen und rechtshändigen cholesterischen flüssigen Kristallen[43,44]. Die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen von Cholesterinchlorid (rechtshändig) und Cholesterinlaurat (linkshändig) hatten einen Überschuß an Cholesterinchlorid.

VI.3 Nematische Temperatur

In Abb. 10 ist die nematische Temperatur T_{nem} gegen die Gewichtsprozente der Cholesterinchlorid-Konzentration aufgetragen. Man erhält im betrachteten Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit der nematischen Temperatur von der Cholesterinchlorid-Konzentration. Ähnliches Verhalten zeigen Mischungen anderer linkshändiger cholesterischer flüssiger Kristalle mit Cholesterinchlorid[45]. Da in den Experimenten i.a. die Meßtemperaturen $T_{meß} > T_{nem}$ waren, erfolgten die Messungen im rechten Teil der Kurve von Abb. 9.

Diese Überlegungen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein, die zeigen, daß sich die Mischung wie eine rechtsdrehende Substanz verhält.

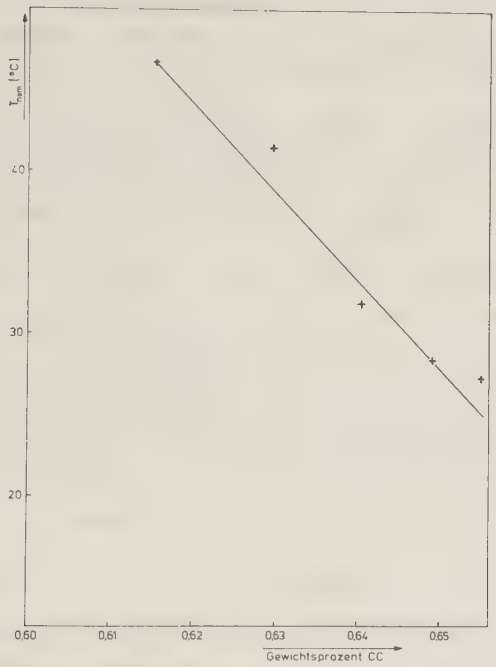


Abb. 10: Abhängigkeit der nematischen Temperatur vom Anteil des Cholesterinchlorids in Mischungen aus Cholesterinchlorid und Cholesterinlaurat.

VII. STATISCHE EXPERIMENTE

VII.1 Versuchsdurchführung

Die Experimente wurden i.a. folgendermaßen durchgeführt: Die cholesterische Probe wurde in einem Heiztisch für ca. 1 Stunde über den Isotropiepunkt erhitzt und dann langsam auf die Meßtemperatur heruntergekühlt. Nach einer weiteren Wartezeit von ca. 1 Stunde wurde die Probe, die sich bei der Meßtemperatur i.a. im fokal konischen Zustand befand, fotografiert. Von den Vergrößerungen dieser Fotos wurde später aus den Abständen der Fingerprintlinien der Gleichgewichtspitch P_o bestimmt.

Dann wurde die obere Glasplatte der Probe leicht gedrückt, um den planaren Zustand herzustellen[7]. Danach wurde die Transmission für verschiedene Orientierungen von Polarisator und Analysator für λ = 534 nm als Funktion der elektrischen Feldstärke gemessen. Dazu wurde bei festgehaltenem Polarisator und schrittweiser Änderung der Analysatorstellung um 10^o die Photomultiplierintensität gemessen und in einem Polardiagramm aufgetragen (s. Abb. 13a). Nun wurde die Spannung etwas erhöht, 10 Minuten gewartet (damit sich ein thermisches Gleichgewicht einstellte) und wieder ein Polardiagramm aufgenommen. Dieser Prozeß wiederholte sich so lange, bis die kritische Spannung F_{CN} für den cholesterisch-nematischen Übergang erreicht war. Der umgekehrte Vorgang (Spannung erniedrigen) wurde i.a. einen Tag später untersucht, da die Messungen sehr

viel Zeit in Anspruch nahmen. Dazu wurde die Probe wieder isotrop gemacht, langsam abgekühlt und für ca. 1 Stunde bei der Meßtemperatur an eine Spannung $F > F_{CN}$ gelegt. Danach wurden die oben beschriebenen Messungen wiederholt. Schließlich wurde die Photomultiplierintensität für gekreuzte Polarisatoren gegen die (auf F_{CN}) normierte Spannung aufgetragen (s. Abb. 11).

Wurden außer den Polardiagrammen noch die optische Rotation, die Elliptizität oder die Fluoreszenz gemessen, so erfolgten diese Messungen nacheinander bei einer Spannung. Erst dann wurde die Spannung verändert, 10 Minuten gewartet und eine neue Messung begonnen.

VII.2 Cholesterische Mischungen von Cholesterinchlorid und Cholesterinlaurat

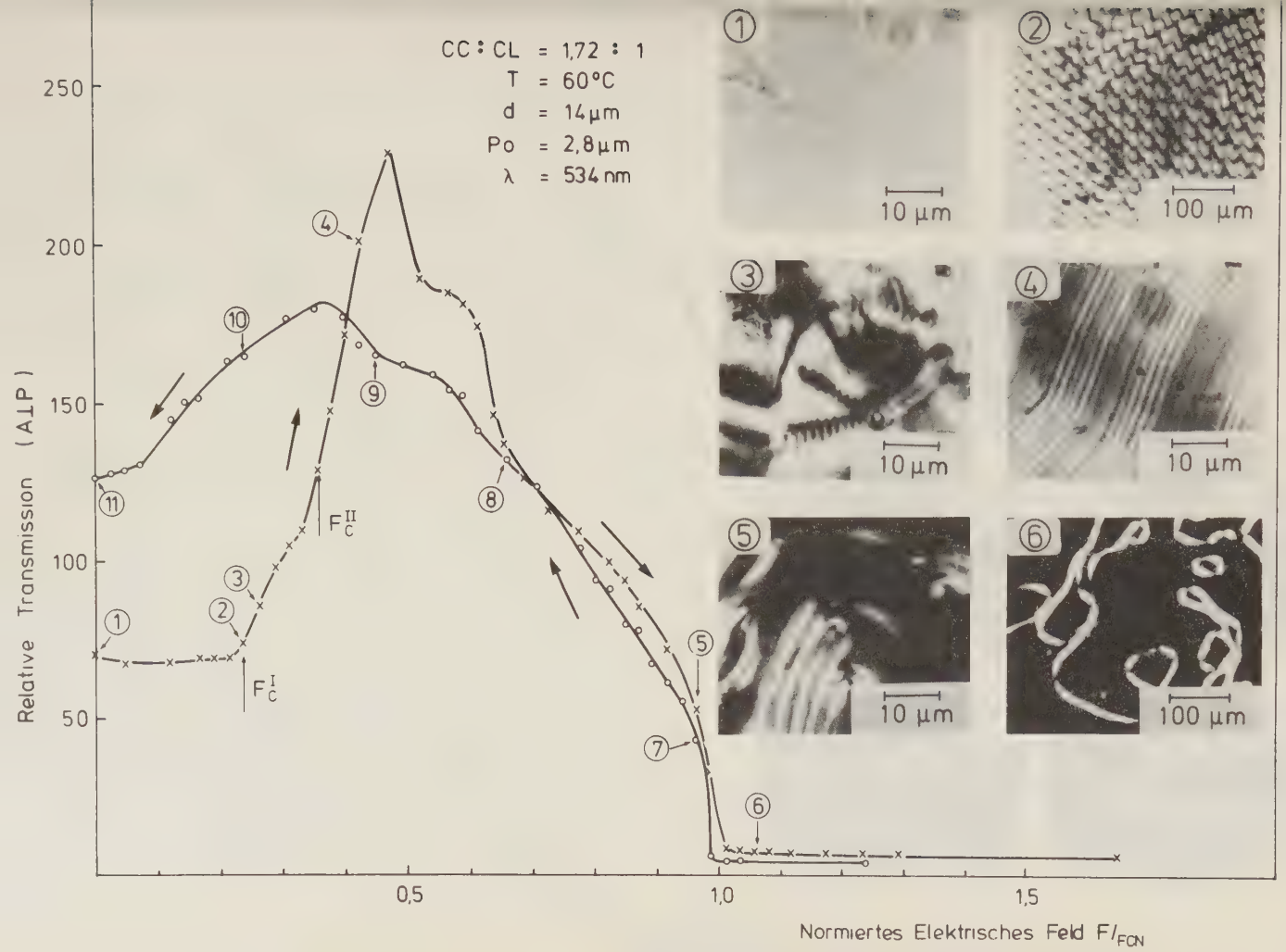
VII.2A CC : CL = 1,72 : 1

VII.2A$_a$ Transmission bei gekreuzten Polarisatoren

In Abb. 11 ist die relative Photomultiplierintensität bei gekreuzten Polarisatoren gegen das (auf F_{CN} = 85 V bezogene) normierte elektrische Feld aufgetragen. Die Pfeile an den Kurven geben die Richtung der Spannungsänderung an. Die Temperatur ist T = 60° C, der Pitch im thermischen Gleichgewicht P_o = 2,8 µm, die Schichtdicke d = 14 µm. Die Zahlen an den Kurven verweisen auf die entsprechenden Mikroskop-

aufnahmen der rechten Seiten von Abb. 11 und 12.

Mikroskopaufnahme (1) zeigt die planare Struktur bei der Spannung F = OV. Man sieht eine einheitliche Färbung und keinerlei Strukturen. (Die auf dem Foto zu sehenden Kreise sind durch Fehler in der Kameraoptik entstanden.) Erhöht man die Spannung schrittweise, so ändern sich die Photomultiplierintensität (bei gekreuzten Polarisatoren) und das mikroskopische Erscheinungsbild zunächst nicht. Bei der Schwellspannung F_c^I (F_c^I/F_{CN} = 0,235) erhöht sich die Intensität etwas und gleichzeitig beginnt die sogenannte "Griddeformation". Die Griddeformation erkennt man im Mikroskop als eine 2-dimensionale periodische Störung, wie sie im Foto (2) zu sehen ist. Erhöht man die Spannung weiter, so steigt auch die Intensität an. Kurz über F_c^I (bei F/F_{CN} = 0,26) erscheint ein Muster einander abwechselnder heller und dunkler Streifen, die sog. "Fingerprints" (Foto (3)). Der Abstand zwischen zwei dunklen bzw. hellen Streifen ist gleich dem halben Pitch P_o[18,40,46]. Bei F/F_{CN} = 0,423 (Foto (4)) sind größere Bereiche der Fingerprintregion einheitlich ausgerichtet. Ab F/F_{CN} = 0,475 verringert sich die Photomultiplierintensität wieder. Bei F/F_{CN} = 0,965 (Foto (5)) haben sich die Abstände zwischen zwei hellen bzw. dunklen Streifen und damit auch der Pitch merklich vergrößert. Die Photomultiplierintensität ist sehr klein geworden. Bei F/F_{CN} = 1,06 (Foto (6)) ist die Intensität nahezu Null und das Fingerprintmuster hat sich in einzelne helle Schleifen auf schwarzem Untergrund verändert.


CC : CL = 1,72 : 1
T = 60°C
d = 14µm
Po = 2,8µm
λ = 534nm
Relative Transmission (ΔIP)
250
200
150
100
50
0,5
1,0
1,5
Normiertes Elektrisches Feld F/F_CN
F_C^I
F_C^II
10 µm
100 µm

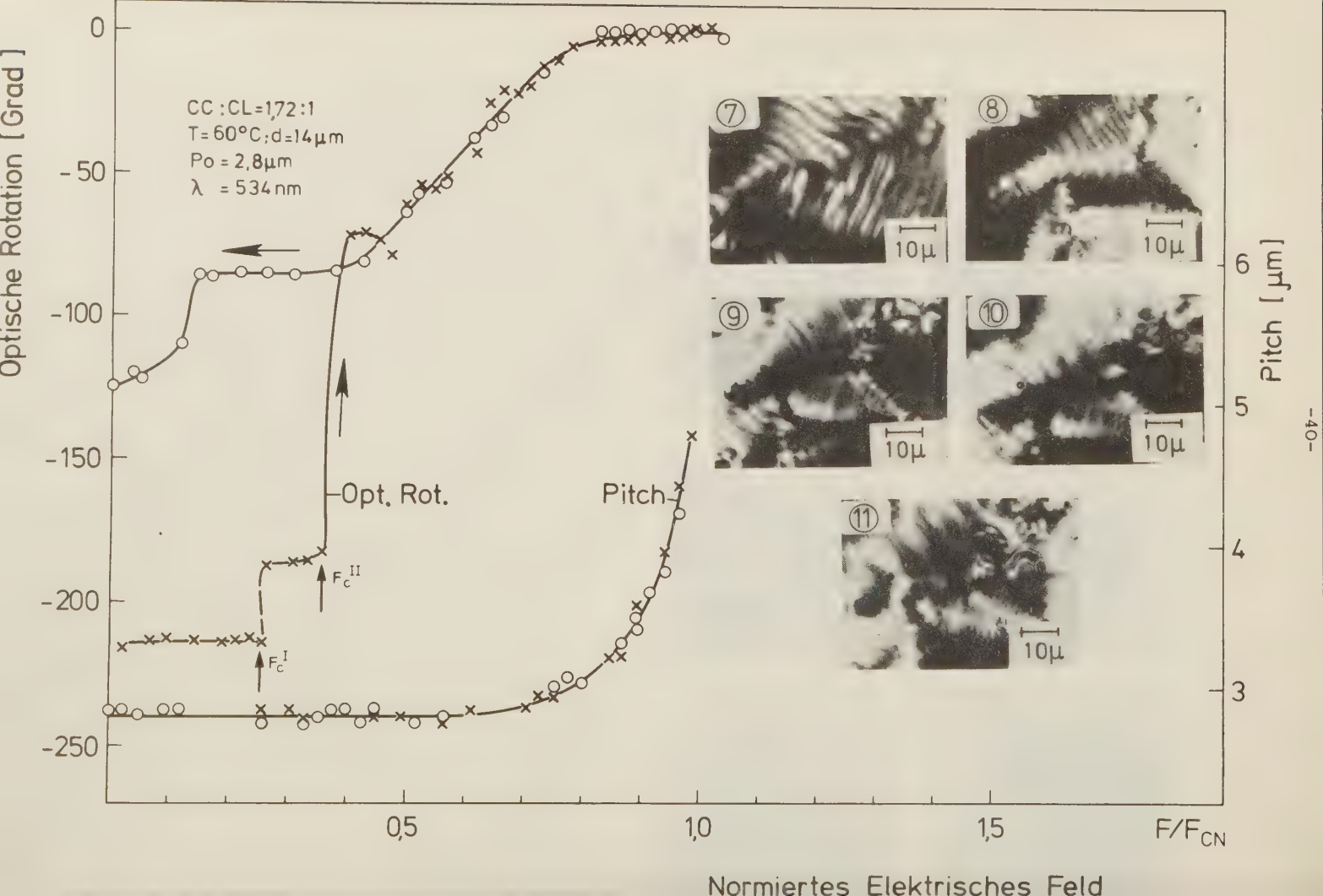

CC : CL = 1,72 : 1
T = 60°C ; d = 14 µm
Po = 2,8 µm
λ = 534 nm
Opt. Rot.
Pitch
F_c^I
F_c^{II}
⑦
⑧
⑨
⑩
⑪
10µ
Optische Rotation [Grad]
0
-50
-100
-150
-200
-250
Pitch [µm]
6
5
4
3
0,5
1,0
1,5
F/F_CN
Normiertes Elektrisches Feld

Abb. 11: Abhängigkeit der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren und λ = 534 nm für eine Mischung von Cholesterinchlorid und Cholesterinlaurat im Gewichtsverhältnis 1,72 : 1 von der, auf die kritische Spannung F_{CN} normierten, angelegten elektrischen Gleichspannung. Die Pfeile geben die Richtung der Spannungsänderung an. Die Zahlen an den Kurven beziehen sich auf die Mikroskopbilder der rechten Seiten von Abb. 11 und 12. Es sind die Schwellspannung F_c^I, bei der die Griddeformation beginnt, und die Spannung F_c^{II}, bei der die Drehung der Helixachse des großen Probenteils beginnt, eingezeichnet.

Abb. 12: Abhängigkeit der optischen Rotation und des Pitches für die Mischung Cholesterinchlorid : Cholesterinlaurat = 1,72 : 1 von der angelegten Gleichspannung. Die Kreuze beziehen sich auf Spannungserhöhung, die Kreise auf Spannungsverringerung.

Diese Schleifen lösen sich bei noch höheren Spannungen langsam auf. Verringert man nun die Spannung, so erhöht sich die Photomultiplierintensität (für Spannungen F knapp unter der kritischen Spannung F_{CN}) sprunghaft. Die Intensität hat bei $F/F_{CN} = 0{,}37$ ihr Maximum und verringert sich danach wieder. Die Intensität bei F = OV ist für zu- und abnehmende Spannung verschieden. Dies liegt zum Teil daran, daß die von der Lichtquelle kommende Lichtstärke bei den (an verschiedenen Tagen gemachten) Messungen unterschiedlich war. Daraus erklärt sich auch die Differenz der Intensitäten für Spannungen $F > F_{CN}$. Betrachtet man die Fotos (1) und (11), so sieht man, daß der Anfangszustand nicht wieder erreicht wird. Dies ist die Hauptursache für die unterschiedlichen Intensitäten bei Anfangs- und Endzustand. Bei den Fotos (7) bis (11) sieht man in der Struktur kaum Änderungen, lediglich die Abstände zwischen den Linien werden mit abnehmender Spannung geringer.

In Abb. 12 ist der den Fotos entnommene Pitch gegen die Spannung aufgetragen. Man sieht, daß der Pitch für zu- und abnehmende Spannung identisch ist, also nur von der angelegten Spannung abhängt. Die Ganghöhe ändert sich bis $F/F_{CN} = 0{,}5$ kaum und steigt nahe F_{CN} stark an. Insbesondere ist keine Pitchkontraktion bei zunehmender Feldstärke festzustellen. Die Pitchänderung bei Erhöhung des elektrischen Feldes verhält sich wie von de Gennes[16] und Meyer[15] für den Fall $K_{22} < K_{33}$ vorausgesagt wurde.

Das Verhältnis der Elastizitätskonstanten K_{22} und K_{33} erhält

man aus den Gleichungen (37) und (34) für die Schwellspannung F_c^I und die kritische Spannung F_{CN}.

$$F_{CN} = \frac{\pi^2}{P_o} \sqrt{\frac{4\pi\ K_{22}}{\Delta\varepsilon}} \tag{34}$$

$$F_c^I = 2\pi \sqrt{\frac{4\pi}{\Delta\varepsilon P_o \cdot d} \left[2K_{22}\ K_{33}\right]^{1/2}} \tag{37}$$

$$\frac{K_{33}}{K_{22}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi\ F_c^I}{2\ F_{CN}}\right]^4 \frac{d^2}{P_o^2} \tag{38}$$

Einsetzen der Werte für $F_c^I = 0{,}235 \cdot F_{CN}$, $P_o = 2{,}8$ µm und $d = 14$ µm ergibt:

$$K_{33}/K_{22} = 0{,}23.$$

Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen überein, den Baessler und Labes[23] für eine 1,75 : 1 Gewichtsmischung von Cholesterinchlorid und Cholesterinmyristat gefunden haben: $K_{33}/K_{22} = 0{,}24$.

In beiden Fällen gilt: $K_{22} > K_{33}$. Daher sollte nach Meyer[15] eine konische Deformation zu erwarten sein; d.h. eine Abnahme des Pitches mit gleichzeitiger Drehung der Helixachse. Während Baessler und Labes[23] aus der Abnahme der optischen Rotation bei zunehmender Feldstärke auf eine konische Deformation schlossen, zeigt die Messung des Pitches in der vorliegenden Arbeit eindeutig, daß keine Pitchkontraktion

stattfindet. Diese unterschiedlichen Aussagen werden weiter unten diskutiert.

VII.2A$_b$ Optische Rotation

In Abb. 12 ist die optische Rotation (OR) als Funktion der angelegten Spannung aufgetragen. Bei zunehmendem Feld ändert sich die OR bis zur Schwellspannung F_c^I nicht. Bei F_c^I beginnt die Gridbildung, und die optische Rotation nimmt um ca. 25 Grad zu, um danach bis zur Feldstärke $F_c^{II} = 0{,}35\ F_{CN}$ konstant zu bleiben. Bei der zweiten Schwellspannung F_c^{II} erfolgt ein großer Anstieg von fast 110 Grad in der OR. Erhöht man die Spannung weiter, so ändert sich die optische Rotation langsam. Schon weit unterhalb der kritischen Spannung F_{CN}, nämlich bei $F/F_{CN} = 0{,}75$, nimmt die OR den Wert Null an. Der Kurvenverlauf der optischen Rotation ist für zu- und abnehmende Spannungen im Bereich $0{,}5\ F_{CN} < F < F_{CN}$ identisch. Bei weiterer Abnahme des Feldes verringert sich die optische Rotation bis $F = 0{,}375\ F_{CN}$ nur wenig, bleibt dann bis $F = 0{,}15\ F_{CN}$ konstant und nimmt schließlich wieder stärker ab. Auch beim Verlauf der optischen Rotation ist zu bemerken, daß die Ausgangs- und Endwerte für F = OV verschieden voneinander sind.

VII.2A$_c$ Polardiagramme

In Abb. 13a sind die Polardiagramme für verschiedene Feldstärken F bei zunehmender Spannung gezeichnet. Die angegebenen

Zahlen beziehen sich auf das Verhältnis F/F_{CN}.

Die Polardiagramme sind nicht symmetrisch bezüglich ihrer langen Achse. Der Hauptgrund für diese Asymmetrie liegt in der Selbstpolarisation des Mikroskops und des Photomultipliers. Das Polardiagramm für linear polarisiertes Licht zeigt, daß sich das Maximum von 0° nach ca. 5° verschoben hat, und daß die Intensitäten auf der linken Seite (10° bis 90°) größer, die auf der rechten Seite (270° bis 350°) kleiner als die berechneten Intensitäten für linear polarisiertes Licht sind. Deshalb ist die Polarisationsrichtung des transmittierten Lichtes nicht genau durch das Maximum der Polardiagramme gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Polarisationsrichtung durch die Richtung derjenigen Geraden definiert, die das Polardiagramm in der langen Achse halbiert.

Die Kurve für OV in Abb. 13a zeigt den typischen Verlauf eines Polardiagramms für eine fast linear polarisierte Welle, deren Polarisationsrichtung von 0° abweicht. Dies ist an der gestreckten Kurvenform und dem bis fast auf Null gehenden Intensitätsminimum zu erkennen.

Bei $F/F_{CN} = 0{,}259$ hat sich das Polardiagramm (d.h. auch die Polarisationsrichtung) leicht gedreht, das Minimum ist größer geworden aber noch deutlich zu erkennen. In den Kurven für $F/F_{CN} = 0{,}40$ und $F/F_{CN} = 0{,}587$ haben sich die Polarisationsrichtungen weiter gedreht, und die Minima sind nicht mehr

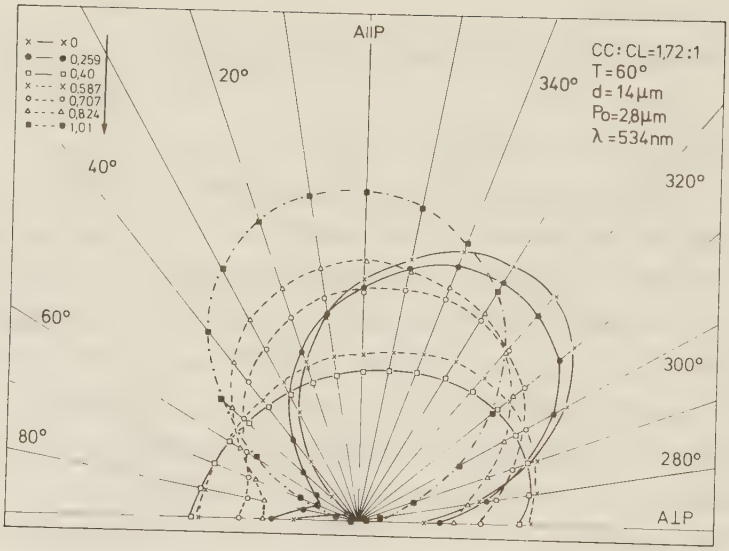


Abb. 13a: Polardiagramme der Mischung Cholesterinchlorid : Cholesterinlaurat = 1,72 : 1 bei Spannungserhöhung. Die Zahlen der Legende beziehen sich auf das Verhältnis F/F_{CN}. Die dünnen Linien geben den Winkel zwischen dem (festgehaltenen) Polarisator (P) und dem Analysator (A) an.

durch eine Einschnürung gekennzeichnet. Bei F/F_{CN} = 0,707 bildet sich wieder das eingeschnürte Minimum heraus und die Polarisationsrichtung geht gegen 0^{o}. Für F/F_{CN} = 0,824 wird die Einschnürung stärker und bei F/F_{CN} = 1,01 ist das Intensitätsminimum fast Null. Die Polarisationsrichtung ist in diesem Fall 0^{o}, sodaß diese Kurve eine (fast) linear polarisierte Welle in Richtung des Polarisators darstellt. (Die geringen Abweichungen des Intensitätsminimums von Null geschehen

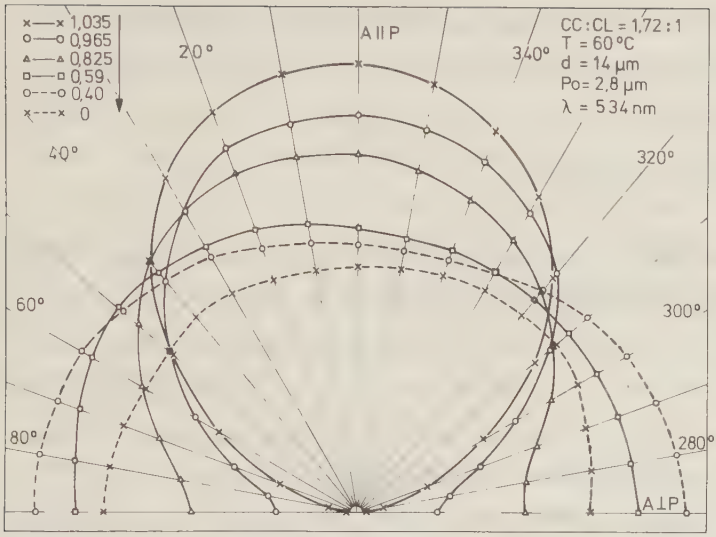


Abb. 13b: Polardiagramme der Mischung Cholesterinchlorid : Cholesterinlaurat = 1,72 : 1 bei Verringerung der Gleichspannung.

durch die von den hellen Schleifen im Foto (6) der Abb. 11 verursachte Depolarisation des Lichtes.)

Abb. 13b zeigt Polardiagramme für abnehmende Felder. Deutlich ist auch hier wieder eine Zunahme des Intensitätsminimums und eine Drehung mit abnehmender Spannung zu beobachten.

Die Polardiagramme für OV bei zu- und abnehmenden Feldern unterscheiden sich stark. Während im ersten Fall Polarisationsrichtung und Minimum deutlich zu erkennen sind, ist im zweiten

Fall (durch das Fehlen der Einschnürung) die Bestimmung von Minimum und Polarisationsrichtung sehr viel schwieriger.

VII.2A$_d$ Elliptizität

Die gezeigten Polardiagramme können durch verschiedene Polarisationszustände des aus der Probe austretenden Lichtes entstehen, d.h. durch linear, zirkular, elliptisch, teilweise linear, teilweise zirkular oder teilweise elliptisch polarisiertes Licht. Nur Licht, das völlig linear polarisiert ist, kann im Polardiagramm eindeutig erkannt werden, da sein Intensitätsminimum Null sein muß. Die anderen Polarisationszustände können durch Einführen eines $\lambda/4$-Plättchens und geeigneter Analysatorstellung erkannt werden[47]. Die Analyse nach dieser Methode zeigte, daß es sich bei obigen Polardiagrammen um teilweise linear bzw. teilweise elliptisch polarisiertes Licht handelt. Mit der nachstehend geschilderten Sénarmont-Kompensation konnte bei geringen Elliptizitäten oft zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht eindeutig unterschieden werden, da die Fehlergrenzen der Beobachtungen zu groß waren.

Bei der Sénarmont-Kompensation wird der Analysator so lange gedreht, bis man (über den Photomultiplier) minimale Intensität erhält. Der so gefundene Drehwinkel ergibt die Richtung der kleinen Ellipsenachse gegen die Polarisatorrichtung. Nun wird zwischen Probe und Analysator ein (i.a. drehbares) $\lambda/4$-Plättchen

eingeschoben und mit seinen Schwingungsrichtungen so orientiert, daß sie parallel und senkrecht zur Analysatorschwingungsrichtung sind. Dadurch wird die elliptisch polarisierte Welle in eine linear polarisierte Welle überführt (s. Abschnitt über elliptisch polarisiertes Licht). Dreht man nun den Analysator, so zeigt der Photomultiplier bei einem bestimmten Winkel γ Dunkelheit an. Aus dem Winkel γ kann man nach $\tan \gamma = b_1/a_1$ die Elliptizität des elliptisch polarisierten Lichtes berechnen (s. Gl. 33).

Handelt es sich um teilweise elliptisch polarisiertes Licht, so kann man nach Szivessy[47] genauso vorgehen wie beschrieben. Man muß allerdings beim letzten Schritt den Analysator auf minimale Intensität (statt auf die Intensität Null) einstellen.

Die bislang einzigen mir bekannten Untersuchungen (mit der Sénarmont-Kompensation) von elliptisch polarisiertem Licht bei cholesterischen flüssigen Kristallen wurden von Lenk[6] durchgeführt. Diese Messungen bezogen sich auf die planare Struktur. Allerdings zeigten sich, wie auch in der vorliegenden Arbeit, große Einstellungsfehler (zwischen 3° und 10°), so daß die Elliptizitäten nur ungenau bestimmt werden konnten. Eine weitere Ungenauigkeit kommt in der vorliegenden Arbeit durch die gegebene Apparatur hinzu. Statt des drehbaren $\lambda/4$-Plättchens konnte nur ein feststehendes $\lambda/4$-Plättchen mit 45° Schwingungsrichtung verwendet werden. Daher wurde für die Untersuchungen zunächst der Analysator auf 45° oder

135^{o} gestellt und der um 90^{o} drehbare Polarisator auf minimale Intensität eingestellt. Der Winkel zwischen Polarisator und der 45^{o} Richtung ergibt dann den Winkel ϕ der Polarisationsrichtung. Danach wurde der Analysator um den Winkel γ gedreht bis minimale Intensität über den Photomultiplier angezeigt wurde. Aus diesem Winkel γ ließ sich wieder die Elliptizität der teilweise elliptisch polarisierten Welle berechnen. Die Unsicherheit in dieser Methode liegt darin, daß statt des Analysators der Polarisator gedreht wird, man also nicht von gleichen Angangsbedingungen bei verschiedenen Spannungen ausgehen kann. Man sollte daher bei den in Abb. 14 gezeichneten Elliptizitäten vorsichtig in der Interpretation sein.

In Abb. 14 ist die Elliptizität bei zunehmenden Feldern bis ca. $F = 0{,}19\ F_{CN}$ konstant. Dividiert man die aus den Polardiagrammen für OV entnommene minimale Intensität durch die maximale Intensität, so ergibt sich für die "Elliptizität" $e = 0{,}021$. Aus der Sénarmont-Kompensation erhält man: $e = 0{,}0175$. Der Vergleich zeigt, daß die Sénarmont-Kompensation zu vernünftigen Resultaten führt, und daß das aus der Probe austretende Licht für den oben angegebenen Bereich hauptsächlich aus elliptisch polarisiertem Licht mit einem geringen Anteil an depolarisiertem Licht besteht.

Elliptizität und optische Rotation zeigen im Bereich von OV bis $F_c^{II} = 0{,}375\ F_{CN}$ einen ähnlichen Kurvenverlauf.

Abb. 14: Abhängigkeit der Elliptizität tan γ des transmittierten Lichtes der Mischung CC : CL = 1,72 : 1 von der angelegten, normierten Gleichspannung. Die Kreuze beziehen sich auf Spannungserhöhung, die Kreise auf Spannungsverringerung.

Der plötzliche Abfall der Elliptizität im Bereich von F_c^{II} bis $F = 0{,}475\ F_{CN}$ ist überraschend und kann nicht aus den Polardiagrammen erklärt werden. Um einen besseren Überblick zu erhalten, ist in den Tabellen 1 und 2 das charakteristische

Spannungserhöhung	Optische Rotation	Elliptizität	Intensität für A ⊥ P	Polardiagramm	Pitch
0 bis F_c^I=0,235 F_{CN}	kaum Änderung	kaum Änderung	kaum Änderung	kaum Änderung	nicht zu sehen
F_c^I=0,235 F_{CN}	Sprung um 25°	starker Anstieg von 0,018→0,14	leichter Anstieg	-	nicht zu sehen
F_c^I bis F_c^{II}	konstant	nahezu konstant	stärkerer Anstieg	Drehung, Intensität nimmt ab	konstant
F_c^{II}=0,35 F_{CN}	Sprung um ca. 110°	starker Anstieg von 0,14→0,23	gleichmäßiger Anstieg	-	konst.
F_c^{II} bis 0,475 F_{CN}	schwach abnehmend	starker Abfall von 0,23→0,027	gleichmäßiger Anstieg	Einschnürung nicht mehr zu sehen, Drehung	konst.
0,475 F_{CN}	langsamer Anstieg	Minimum, konstant	Maximum	-	konst.
0,475 F_{CN} bis 0,6 F_{CN}	langsamer Anstieg	steigt leicht, fällt dann auf Null ab	fällt, macht einen Buckel	Einschnürung nicht mehr zu sehen, Drehung	konst.
0,6 F_{CN}	im Anstieg	Minimum = 0	Ende des Buckels	-	wächst schwach
0,6 F_{CN} bis 0,8 F_{CN}	steigt bis auf Null an	steigt stark an 0,6 $\hat{=}$ e = 0 0,68 $\hat{=}$ e = 0,25	Abfall	Einschnürung kommt wieder, Vorzugsrichtung geht gegen 0°	wächst stärker
0,8 F_{CN} bis F_{CN}	keine merkliche Änderung	fällt stark ab, steigt etwas, fällt wieder	geht auf Null zurück	Einschnürung wird deutlicher, und Int. des Minimums geht gegen Null	wächst sehr stark an

TABELLE 1

Spannungsverringerung	Optische Rotation	Elliptizität	Intensität für AlP	Polardiagramm	Pitch
F_{CN} bis 0,8 F_{CN}	Null	starker Anstieg	starker Anstieg	Einschnürung und Orientierung zu erkennen	fällt stark ab
0,8 F_{CN} bis 0,6 F_{CN}	schwacher Abfall	schwächerer Anstieg	gleichmäßiger, starker Anstieg	schwache Einschnürung, Drehung	fällt schwach ab
0,6 F_{CN} bis 0,375 F_{CN}	gleichmäßiger Abfall	starker Anstieg	gleichmäßiger, schwächerer Anstieg	Einschnürung nicht zu erkennen, Drehung	konstant
0,375 F_{CN}	ab hier konstant	Maximum	Maximum	-	konstant
0,375 F_{CN} bis 0,15 F_{CN}	konstant	starker Abfall	nimmt ab	-	konstant
0,15 F_{CN} bis 0V	stärkerer Abfall	starker Abfall	nimmt ab	Einschnürung nicht zu erkennen	konstant

Vergleich für zu- und abnehmende Spannung bei 0V

$OR_{\rightarrow} \neq OR_{\leftarrow}$ $\quad Ell_{\rightarrow} \neq Ell_{\leftarrow}$ $\quad I(AlP)_{\rightarrow} \neq I(AlP)_{\leftarrow}$ $\quad Pol_{\rightarrow} \neq Pol_{\leftarrow}$ $\quad Pitch_{\rightarrow} = Pitch_{\leftarrow}$

T A B E L L E 2

Verhalten der optischen Rotation, der Elliptizität, der Intensität bei gekreuzten Polarisatoren, der Polardiagramme und des Pitches für bestimmte Spannungsbereiche zusammengestellt.

VII.2A$_e$ Diskussion der Meßergebnisse

Das obere Deckglas der Probe wurde vor Beginn der Messungen gedrückt, sodaß die planare Textur entstand[7]. Nach de Vries erhält man in diesem Zustand in Transmission aus einer linear polarisierten, senkrecht einfallenden Welle eine elliptisch polarisierte Welle. Aus P_o = 2,8 µm und n = 1,5 folgt für die Wellenlänge maximaler Reflexion λ_o nach Gl. (1): λ_o = 4,2 µm. Dann gilt nach Gl. (11a) für die "reduzierte" Wellenlänge λ' bei der Meßwellenlänge λ = 534 nm: λ' = 0,13.

Aus Abb. 5a und 5b sieht man, daß (für α = 0,05 und P_o = 7 µm) die Partialwellen 1 und 2 die Elliptizitäten 0,78 bzw. -0,85 haben, die langen Ellipsenachsen der ersten mit den kurzen Ellipsenachsen der zweiten Partialwelle zusammenfallen, und die Ellipsen entgegengesetzten Drehsinn haben. Die Gesamtwelle sollte daher im planaren Zustand eine geringe Elliptizität haben (im Weiteren als "schwach elliptisch" bezeichnet), und (wie in Abb. 7d zu sehen ist) eine optische Rotation zeigen. Abb. 14 zeigt, daß das im planaren Zustand

transmittierte Licht tatsächlich schwach elliptisch polarisiert ist. Der Pitch ist im planaren Zustand nicht zu sehen.

Die Änderung der optischen Rotation, der Elliptizität und der Intensität bei gekreuzten Polarisatoren bei der Schwellspannung F_c^I kann durch das Einsetzen der Griddeformation (Foto (2) in Abb. 11) erklärt werden. Die relativ geringe Änderung der optischen Rotation deutet (wie unten begründet wird) darauf hin, daß die von Helfrich angenommene sinusförmige) Störung nur geringe Teile der Probe merklich beeinflußt. Nach van Doorn (s. Abb. 8) ändert sich mit der Drehung der Helixachse gegen die Plattennormale auch die optische Rotation. Die beobachtete Änderung von 25^o in der optischen Rotation kann daher durch eine der drei folgenden (extremen) Ursachen hervorgerufen sein:

1) Die Helixachsen drehen sich in der gesamten Probe um einen konstanten Winkel. Dieser Winkel beträgt nach einer Abschätzung 14^o.

2) Die Wandbereiche behalten ihre Orientierung, während sich eine dünne Schicht in der Mitte zwischen den beiden Glasplatten um 90^o dreht. Eine Abschätzung zeigt, daß diese Schicht ca. 12% der gesamten Schichtdicke (d.h. ca. 1,7 µm) beträgt. Auftretende Fingerprints sollten in der Mitte der Probe zu sehen sein.

3) Dünne Schichten an den Glasoberflächen drehen sich um 90^{o}, während die mittleren Probenbereiche ihre Orientierung behalten. In diesem Fall sollten die Randschichten 6% der gesamten Schichtdicke betragen. Dies entspricht einer Dicke von 0,85 µm. Auftretende Fingerprints sollten an der Glasoberfläche zu beobachten sein.

Fall 1) ist unwahrscheinlich, da sich Probenbereiche, je nach Schichttiefe verschieden stark drehen sollten. Die Tatsache, daß die optische Rotation oberhalb F_c^{I} zunächst konstant bleibt und erst bei F_c^{II} stark abnimmt, deutet darauf hin, daß der dritte Fall experimentell realisiert ist. Eine genaue Untersuchung, in welcher Schichttiefe sich die gedrehten Schichten befinden, wurde nicht unternommen.

Aus den experimentellen Ergebnissen und den obigen Überlegungen kann man den Schluß ziehen, daß sich Schichten, deren Dicke größer als 12% der Gesamtschichtdicke ist, um etwas weniger als 90^{o} gedreht haben. Bei zunehmendem Feld wird der Drehwinkel größer, was durch das Erscheinen des "Fingerprintmusters" (Abb. 11, Foto (3)) knapp über der Schwellspannung F_c^{I} bestätigt wird.

Bei Änderung des Einfallwinkels des linear polarisierten Lichtes (für bestimmte Probenbereiche) ändern sich der vom Licht "gesehene" Pitch und der effektive Brechungsindex. Die Wellenlänge maximaler Reflexion verringert sich, d.h.

die reduzierte Wellenlänge λ' wird für die Meßwellenlänge λ = 534 nm größer. Daher wächst auch die Elliptizität der transmittierten Welle (s. Abb. 5a und 5b). Bei Drehung der Helixachse vergrößert sich der Anteil depolarisierten Lichtes; d.h. die maximale Intensität der Polardiagramme nimmt ab, die minimale Intensität dagegen zu. Hierauf ist auch der Anstieg der Intensität bei gekreuzten Polarisatoren zurückzuführen.

Die nahezu konstanten Werte der optischen Rotation und der Elliptizität im Bereich F_c^{I} bis F_{CN}^{II} können folgendermaßen erklärt werden: die Helixachsen in der dünneren Probenschicht werden weiter gedreht, und, da dieser Bereich relativ klein ist, werden die optische Rotation und die Elliptizität hauptsächlich durch die dickeren "planaren" Schichten bestimmt. Bei der zweiten Schwellspannung F_c^{II} müßten sich nach der obigen Abschätzung ca. 68% der Helixachsen um 90^{o} gedreht haben. Die Drehung erfolgt auch hier sicher nicht sofort um 90^{o}, sondern ein größerer Probenbereich wird um einen etwas kleineren Winkel gedreht. Nach dem oben Gesagten sind die Änderungen der optischen Rotation, der Elliptizität und der Intensität bei gekreuzten Polarisatoren verständlich.

Im Spannungsbereich F_c^{II} bis 0,475 F_{CN} wird hauptsächlich der (große) Probenbereich gedreht. Ist dieser Bereich um 90^{o} gedreht, so werden die optische Rotation und die Elliptizität durch die verbliebene planare Schicht bestimmt. Man erwartet

für diesen Fall eine kleine optische Rotation und eine sehr kleine Elliptizität, während das Polardiagramm, wegen der starken Depolarisierung durch die fokal konischen Bereiche, fast nach allen Richtungen gleiche Intensität zeigen sollte. Im Spannungsbereich 0,475 F_{CN} bis F_{CN} drehen sich die restlichen Probenbereiche, und der Pitch wird ab ca. 0,6 F_{CN} aufgewickelt. Zu erwarten ist eine Zunahme der optischen Rotation auf 0^{o}. Die Elliptizität sollte zunächst beim Drehen (nach dem oben Gesagten) größer werden, dann aber bei F_{CN} gegen Null gehen, da in der ausgerichteten "nematisch homöotropen" Phase keine elliptisch polarisierte Welle mehr entsteht.

Die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren sollte bei zunehmender Spannung geringer werden und beim cholesterisch-nematischen Übergang Null sein. Die Einschnürung der Polardiagramme sollte mit wachsender Spannung zunehmen, und die Vorzugsrichtung bei F_{CN} parallel zum Polarisator sein.

Die obigen Ergebnisse kann man folgendermaßen zusammenfassen: Der feldinduzierte cholesterisch-nematische Übergang findet in 3 getrennten Schritten statt.

1) Bei F_c^{I} beginnt die Griddeformation, wobei eine dünne Teilschicht der Probe gedreht wird.

2) Im Spannungsbereich $F_c^{II} < F < 0,8\ F_{CN}$ dreht sich die Probe um 90^{o}, sodaß die Helixachsen parallel zu den Glasplatten verlaufen.

3) Im Spannungsbereich von ca. 0,6 F_{CN} bis F_{CN} wird der Pitch aufgewickelt.

Bei abnehmender Spannung spult sich zunächst die Helix wieder zusammen, was man am Auftauchen der Fingerprints und der fehlenden optischen Rotation erkennt. Danach drehen sich große Teile der Probe, wobei sich die optische Rotation verringert, die Elliptizität wächst, und die Polardiagramme noch deutlich Einschnürung und Vorzugsrichtung zeigen. Bei der Spannung F = 0,375 F_{CN} haben sich wieder planare Teilschichten gebildet. Bei weiter abnehmender Spannung dreht sich der übrige Probenbereich, d.h. die optische Rotation sollte zunächst konstant sein und sich dann verringern, während die Elliptizität zunächst wächst und sich dann verringert.

Der Pitch der Probe war sehr viel kleiner als die Probendicke, daher besteht die Möglichkeit, daß sich kleine Probenbereiche ineinander "verhaken". Es entsteht dann die "streuende" fokal konische Textur. Die optische Rotation, die Elliptizität, die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren und die Polardiagramme sollten daher bei zu- und abnehmenden Spannungen für OV voneinander verschieden sein (s. Tabelle 2 unten).

VII.2A_f Fluoreszenz

Gestreckte Gastmoleküle orientieren sich in flüssigen Kristallen mit ihren langen Achsen bevorzugt parallel zu den langen

Achsen ihrer Wirtsmoleküle[48,49].

Man betrachte eine längliche Fluoreszenzsonde, deren Fluoreszenz parallel zur langen Achse polarisiert ist. Weiterhin sei die Anisotropie der Brechungsindizes des cholesterischen flüssigen Kristalls nicht zu groß. Dann kann man für die gesamte Fluoreszenzintensität I, die senkrecht zur Glasfläche emittiert wird, 3 Fälle unterscheiden:

a) In der nematisch-homöotropen Phase (alle Moleküle parallel zum elektrischen Feld und senkrecht zu den Glasoberflächen) gilt:

$$I = (1/3)I_o(1-S). \qquad (39)$$

b) Für die cholesterische Phase (Helixachse senkrecht zum Feld und parallel zur Glasoberfläche) erhält man:

$$I = (1/3)I_o(1+S/2). \qquad (40)$$

c) In der planaren Struktur (Helixachse parallel zum E-Feld und senkrecht zur Glasoberfläche) gilt:

$$I = (1/3)I_o(1+2S). \qquad (41)$$

Diese Gleichungen erhält man, indem man in Gl. 7 der Referenz 50 die molaren Extinktionskoeffizienten durch die Fluoreszenzintensität, die senkrecht zur langen Achse emittiert wird, ersetzt[51].

S ist dabei die mittlere Orientierung der langen Achse des länglichen Moleküls innerhalb einer nematischen Schicht des cholesterischen Systems und I_o die gesamte (durch die Sonde emittierte) Fluoreszenzintensität.

Eine geeignete Fluoreszenzsonde ist Dimethylaminonitrostilben (DMAN-Stilben)[52], dessen Fluoreszenz hauptsächlich parallel zur langen Achse polarisiert ist. Für die Experimente wurde eine CC : CL-Mischung im Gewichtsverhältnis 1,72 : 1 benutzt. Dieser Mischung wurden $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben zugefügt. In Abb. 15 ist die optische Rotation für die Mischung mit und ohne DMAN-Stilben gegen die Wellenlänge aufgetragen. Wie man sieht, verstärkt sich die optische Rotation bei Zugabe von Fremdmolekülen. Man sollte daher auch Änderungen der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren, der Schwellspannung F_c^I und der kritischen Spannung F_{CN} erwarten.

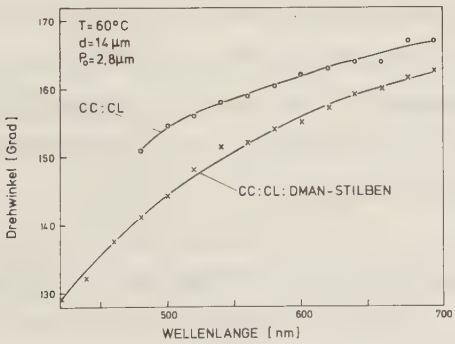


Abb. 15: Abhängigkeit der optischen Rotation einer Mischung CC : CL = 1,72 : 1 (mit und ohne Zusatz von Dimethylaminoitrostilben) von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes.

Tatsächlich ändern sich F_c^I und F_{CN} sehr stark. So erhöht sich die kritische Spannung F_{CN} bei Zugabe von DMAN-Stilben von 85 V auf 139 V und die Schwellspannung F_c^I verringert sich von 0,235 F_{CN} auf 0,1 F_{CN}. Dies ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß in den beiden Experimenten Cholesterinderivate von verschiedenen Herstellern benutzt wurden.

In Abb. 16 ist die über das Mikroskop gemessene Fluoreszenzintensität gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Trotz der unterschiedlichen Spannungen ist der Kurvenverlauf der Fluoreszenz mit den Kurven in den Abbildungen 11, 12 und 14 vergleichbar: Bis zur Gridbildung ändert sich die Fluoreszenzintensität zunächst nicht, d.h. die Moleküle bleiben parallel zu den Glasoberflächen in der planaren Phase. Man erhält daher die stärkste Fluoreszenzintensität. Sobald die Gridbildung beginnt, kippen Teilbereiche der Probe um, sodaß die Moleküle in diesen Bereichen nicht mehr parallel zur Oberfläche sind. Man erhält daher eine etwas geringere Intensität. Die zweite Schwellspannung F_c^{II} ist nur schwach zu erkennen, da die Schrittweite für die Spannungserhöhung zu groß gewählt wurde.

Bis $F \approx 0{,}25\ F_{CN}$ hat sich der größte Teil der Probe gedreht, und es folgt ein Spannungsbereich (fast) konstanter Fluoreszenzintensität. Dies zeigt, daß die Feldstärke noch nicht ausreicht, die einzelnen Moleküle parallel zum Feld auszurichten.

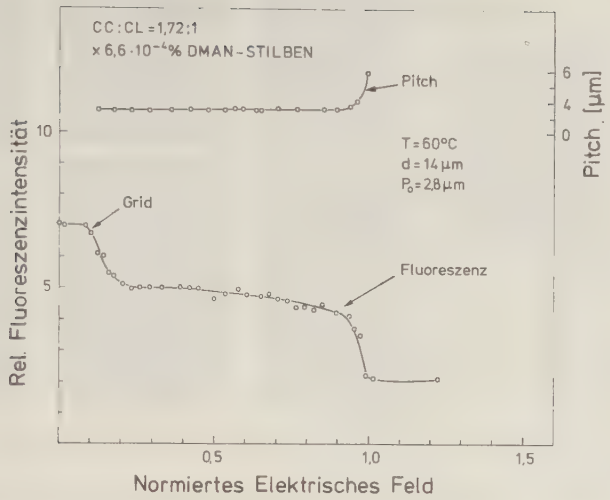


Abb. 16: Verhalten der Fluoreszenzintensität und des Pitches einer Mischung CC : CL = 1,72 : 1 mit einem Zusatz von $6,6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben bei Erhöhung der Gleichspannung.

Ab $F \approx 0,5\ F_{CN}$ wird die Helix, deren Achse bevorzugt senkrecht zum elektrischen Feld orientiert ist, aufgewickelt. Das wird durch den (für die DMAN-Stilben gedopte Probe) gemessenen Pitch in Abb. 16 oben bestätigt. Folgerichtig nimmt die Fluoreszenzintensität zunächst schwach, dann in der Nähe von F_{CN} stark ab, um schließlich einen stationären Wert anzunehmen.

Für die Fluoreszenzintensitäten in der nematisch-homöotropen bzw. in der planaren Struktur gelten die Gleichungen (39) bzw. (41). Mit den gemessenen Intensitäten 2 bzw. 7 (relative

Einheiten) kann man daher den Ordnungsparameter S berechnen und erhält: S = 5/11 ≈ 0,455. Erwartet wird bei aromatischen Molekülen in CC und CL-Mischungen ein Wert S ≈ 0,5[50,51]. Somit stimmt der aus den Fluoreszenzintensitäten gemessene Ordnungsparameter S gut mit dem erwarteten Wert überein. Für die Fluoreszenzintensität der cholesterischen Phase (Helixachsen parallel zur Glasoberfläche) erhält man aus Gl. (40) mit S = 5/11: I = 4,5. Aus Abb. 16 ersieht man, daß diese Intensität bei der Spannung F ≈ 0,75 F_{CN} erreicht wird.

Dieses Ergebnis stimmt mit den anderen Beobachtungen überein, daß in diesem Spannungsbereich die Helixachsen parallel zur Oberfläche sind. Auch aus den Fluoreszenzmessungen kann man daher den Schluß ziehen, daß der cholesterisch-nematische Übergang aus 3 getrennten Schritten besteht: Griddeformation, Drehung der Probe um 90 Grad und Aufwickeln der Helix.

VII.2B CC : CL = 1,754 : 1

In Abb. 17 ist die relative Photomultiplierintensität bei gekreuzten Polarisatoren gegen das (auf F_{CN} = 38 V bezogene) normierte elektrische Feld aufgetragen. Die Pfeile an den Kurven geben wieder die Richtung der Spannungsänderung an. Die Temperatur ist T = 48° C, der Pitch P_o = 5,2 µm und die Schichtdicke d = 7 µm. Die Zahlen an den Kurven verweisen auf die entsprechenden Mikroskopaufnahmen der rechten Seiten von Abb. 17 und 18.

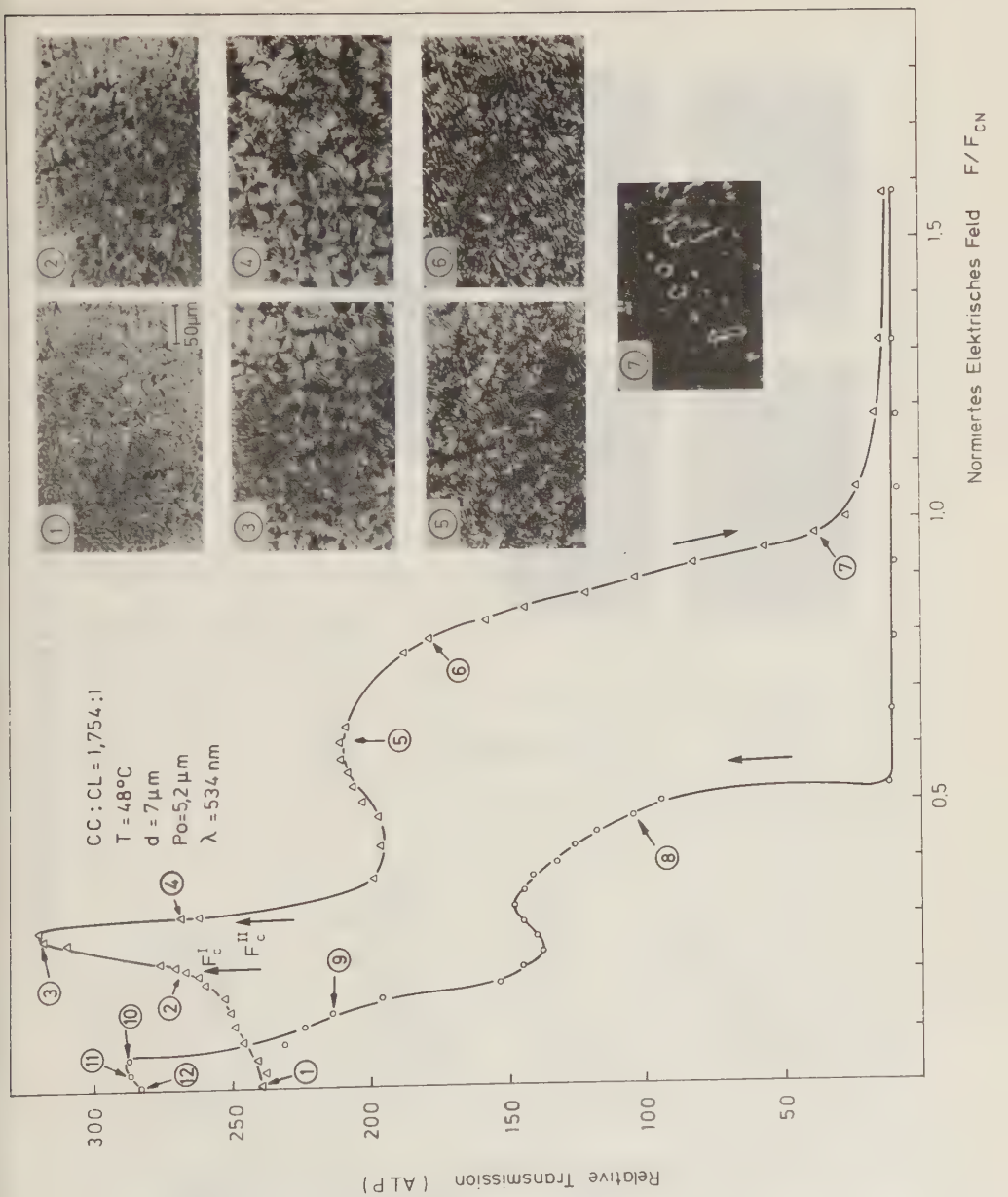


Abb. 17: Abhängigkeit der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren und λ = 534 nm für eine Mischung CC : CL = 1,754 : 1 von der angelegten Gleichspannung. Die Pfeile geben die Richtung der Spannungsänderung an. Die Zahlen an den Kurven beziehen sich auf die Mikroskopbilder der rechten Seiten von Abb. 17 und 18.

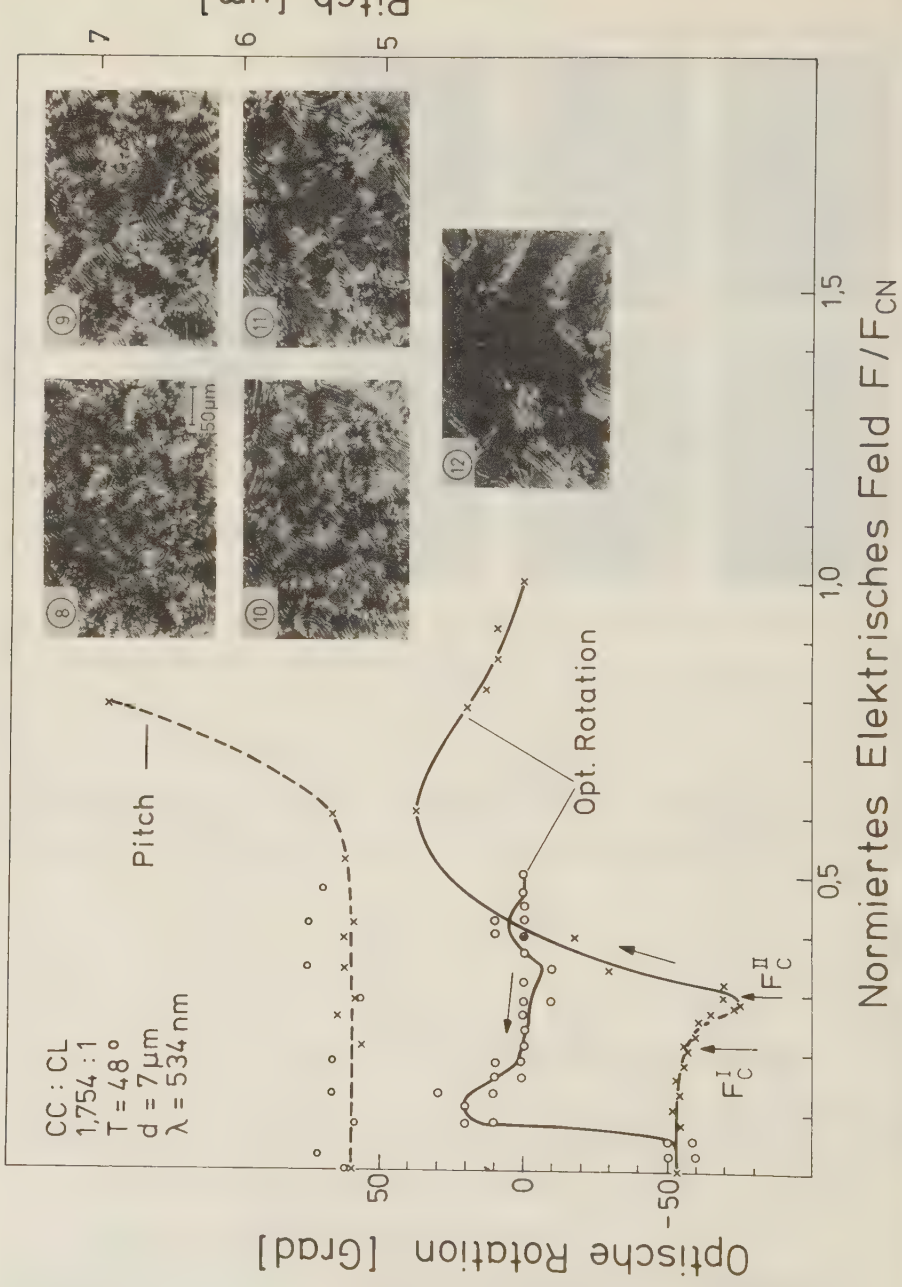


Abb. 18: Abhängigkeit der optischen Rotation und des Pitches für die Mischung CC : CL = 1,754 : 1 von der angelegten Gleichspannung. Die Kreuze beziehen sich auf Spannungserhöhung, die Kreise auf Spannungsverringerung.

Foto (1) in Abb. 17 ist bei F = OV aufgenommen. Obwohl die obere Glasplatte der Probe mehrmals leicht gedrückt wurde, und sich daher der planare Zustand (einheitliche Färbung, keinerlei Strukturen) einstellen sollte, ist deutlich ein ungeordnetes Muster zu erkennen. Dieses Muster verschwand auch nicht nach mehrmaligem Ein- und Ausschalten einer Spannung $F >> F_{CN}$.

Legt man ein elektrisches Feld parallel zu den Glasplatten an (Abstand der Elektroden ca. 0,3 mm) und beobachtet die Probe mit einem Mikroskop senkrecht zu den Platten, so erhält man (wenn die Spannung noch nicht ganz ausreicht, alle Moleküle parallel zum Feld zu orientierten,) fast das gleiche Muster. Ich nehme daher an (wie Wysocki, der in Abb. 9 der Referenz 37 einen ähnlichen "planaren" Zustand zeigt), daß die "Lehmann'schen Häutchen" an den Glasoberflächen diesen Untergrund verursachen. Mit wachsender Spannung erhöht sich auch die Photomultiplierintensität leicht, was auf ungeordnete Wandbezirke zurückzuführen ist. Trotzdem zeigt das in Abb. 19a gezeichnete Polardiagramm für $F = 0{,}052\ F_{CN}$ eine gut zu erkennende Vorzugsrichtung und eine starke Einschnürung. Daher ist das transmittierte Licht im wesentlichen (schwach) elliptisch polarisiert mit einem geringen Anteil an depolarisiertem Licht.

Bei $F_c^I = 0{,}21\ F_{CN}$ ist diesmal keine Griddeformation zu beobachten (s. Foto (2)). Das ist nicht überraschend, da Helfrich eine Griddeformation nur für $d >> P_o$ vorausgesagt hat. Dafür

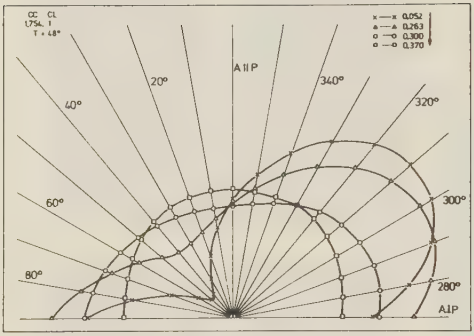


Abb. 19a:
Polardiagramm der Mischung CC:CL=1,754:1 bei Spannungserhöhung. Die Zahlen in der Legende beziehen sich auf das Verhältnis F/F_{CN}.

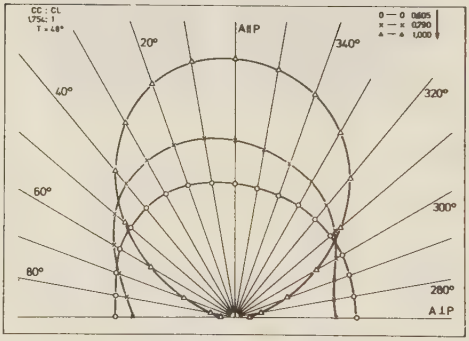


Abb. 19b:
Polardiagramm der Mischung CC:CL=1,754:1 bei Spannungserhöhung

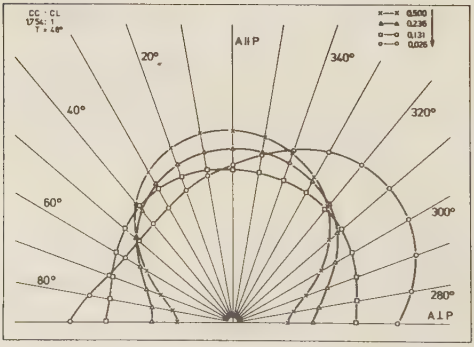


Abb. 19c:
Polardiagramm der Mischung CC:CL=1,754:1 bei Spannungsverringerung

entstehen bei F_c^I die ersten Fingerprintregionen, ein Zeichen dafür, daß die Helixachsen von Teilbereichen der Probe senkrecht zum Feld gedreht wurden. Daher ändert sich auch die in Abb. 18 gezeichnete optische Rotation.

Bei $F = 0{,}263\ F_{CN}$ haben sich nach Foto (3) die Fingerprints über große Probenbereiche ausgebreitet. Man erwartet daher eine weitere Änderung der optischen Rotation und eine Zunahme des Intensitätsminimums im Polardiagramm durch Lichtstreuung.

Im Gegensatz zur Abb. 11 nimmt die Photomultiplierintensität in der Mischung CC : CL = 1,754 : 1 für $F > F_c^I$ ab. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Man mißt bei gekreuzten Polarisatoren in Abb. 17 die gleiche Intensität, welche im Polardiagramm der Abb. 19a vom Nullpunkt aus horizontal abgetragen wird. Somit erhält man für $F = 0{,}052\ F_{CN}$ eine relativ große Komponente, da die Vorzugsrichtung 306° beträgt. Für $F = 0{,}263\ F_{CN}$ hat sich das Polardiagramm im Uhrzeigersinn gedreht; d.h. das Intensitätsmaximum wandert zur Horizontalen. Daher wächst die Intensität in Abb. 17.

Für die zweite Schwellspannung $F_c^{II} = 0{,}3\ F_{CN}$ vergrößert sich der Anteil depolarisierten Lichtes, das Intensitätsmaximum verringert und das Minimum vergrößert sich. Daher erhält man in Abb. 17 für diese Spannung eine geringere Intensität. Erhöht man nun die Feldstärke, so verringert sich die optische Rotation. Dies ist, wie im vorigen Kapitel beschrieben, auf das

Drehen von größeren Probenbereichen zurückzuführen: Beim Kippen der Helixachsen gegen die Oberflächennormale ändern sich nach van Doorn der effektive Brechungsindex und der Pitch in Gl. (27). Insgesamt verringert sich die optische Rotation (s. Abb. 8).

Die Polardiagramme zeigen in diesem Spannungsbereich fast keine Vorzugsrichtung, was aus den Fotos (4), (5) und (6) (Fingerprints) auch erwartet wird. Nähert man sich der kritischen Spannung F_{CN}, so geht die Intensität für gekreuzte Polarisatoren gegen Null und zeigt damit den cholesterisch-nematischen Übergang an. Folgerichtig zeigen die zugehörigen Polardiagramme stärkere Einschnürungen und eine Vorzugsrichtung parallel zum Polarisator. Die optische Rotation geht gegen Null und die Fotos zeigen helle Schleifen auf dunklem Untergrund.

Der Pitch verhält sich ähnlich wie in der Mischung CC : CL = 1,72 : 1 (s. Abb. 12). Er ist bis etwa $F = 0{,}5\ F_{CN}$ konstant, wächst bis $0{,}6\ F_{CN}$ schwach und danach stark an. Auch in dieser Mischung ist keine Pitchkontraktion zu erkennen. Verringert man die Spannung, so zeigen Transmission und optische Rotation starkes Hystereseverhalten. Ähnliche Beobachtungen haben Scheffer[40] und Walter[53] gemacht. Letzterer hat für "handelsübliche flüssige Kristalle" F_{CN}/F_R-Werte zwischen 2,1 und 2,5 gefunden, während Scheffer eine Verringerung der kritischen Spannung bis zu 50%, d.h. $F_{CN}/F_R = 0{,}5$ beobachtete. (F_R gibt dabei die Spannung an, bei der sich die

Intensität bei gekreuzten Polarisatoren wieder erhöht.) Diese Angaben stimmen gut mit dem in Abb. 17 gezeichneten Wert $F_R = 0{,}5\ F_{CN}$ überein.

Die Polardiagramme in Abb. 19c zeigen mit abnehmender Spannung zunächst eine Zunahme des Intensitätsminimums. Dies ist auf die Zunahme der Streuzentren durch die fokal-konische Textur zurückzuführen (Fotos (9) und (10)). Gleichzeitig wächst die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren durch den gleichen Effekt (s. Diagramm für A∥P). Bei $F = 0{,}1\ F_{CN}$ vergrößert sich plötzlich die optische Rotation, das Polardiagramm zeigt folgerichtig ebenfalls eine Drehung und eine Abnahme des Intensitätsminimums. Die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren bleibt nahezu konstant, während das Foto (11) die ersten "planaren Löcher" in der sonst fokal-konischen Umgebung zeigt. Bei F = OV hat die optische Rotation (fast) den gleichen Wert wie vor Anlegen des Feldes, die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren hat ähnliche Intensität und das Mikroskopbild (Foto (12)) zeigt die planare Textur mit fokal-konischen Restbereichen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß diese Probe (mit $P_o \approx d$) starkes Hystereseverhalten zeigt, und die planare Ausgangstextur nach Abschalten des Feldes wieder hergestellt wird. Nach Greubel[53] ist die kritische Feldstärke F_R, bei der die homöotrop-nematische Phase zur planaren Textur umzuklappen beginnt, gegeben durch:

$$F_R = \frac{\pi}{P_o} \sqrt{\frac{4\pi}{\Delta\varepsilon} \left[\frac{4K_{22}^2}{K_{33}} - K_{33} \left(\frac{P_o}{d}\right)^2 \right]} \qquad (42)$$

Mit

$$F_{CN} = \frac{\pi^2}{P_o} \sqrt{\frac{4\pi\ K_{22}}{\Delta\varepsilon}} \qquad (34)$$

erhält man:

$$\frac{K_{33}}{K_{22}} = -x \pm \sqrt{x^2 + 4\left(\frac{d}{P_o}\right)^2} \qquad (43)$$

mit $x = \frac{1}{2} \left[\frac{\pi \cdot d}{P_o} \cdot \frac{F_R}{F_{CN}} \right]^2$

$\curvearrowright$ $K_{33}/K_{22} = 1{,}26.$

VII.2C <u>CC : CL = 1,7 : 1</u>

In Abb. 20 ist die relative Transmission bei gekreuzten Polarisatoren für die Mischung CC : CL = 1,7 : 1 gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Es ist: T = 48° C, d = 7 µm, P_o = 14 µm, λ = 534 nm.

Es wird wieder keine quadratische Griddeformation beobachtet. Die ersten Störungen der planaren Struktur sind in Foto (1) zu sehen. Es handelt sich um wellenförmige Störungen, die mit wachsender Spannung ausgeprägter werden. Ab F = 0,39 F_{CN}

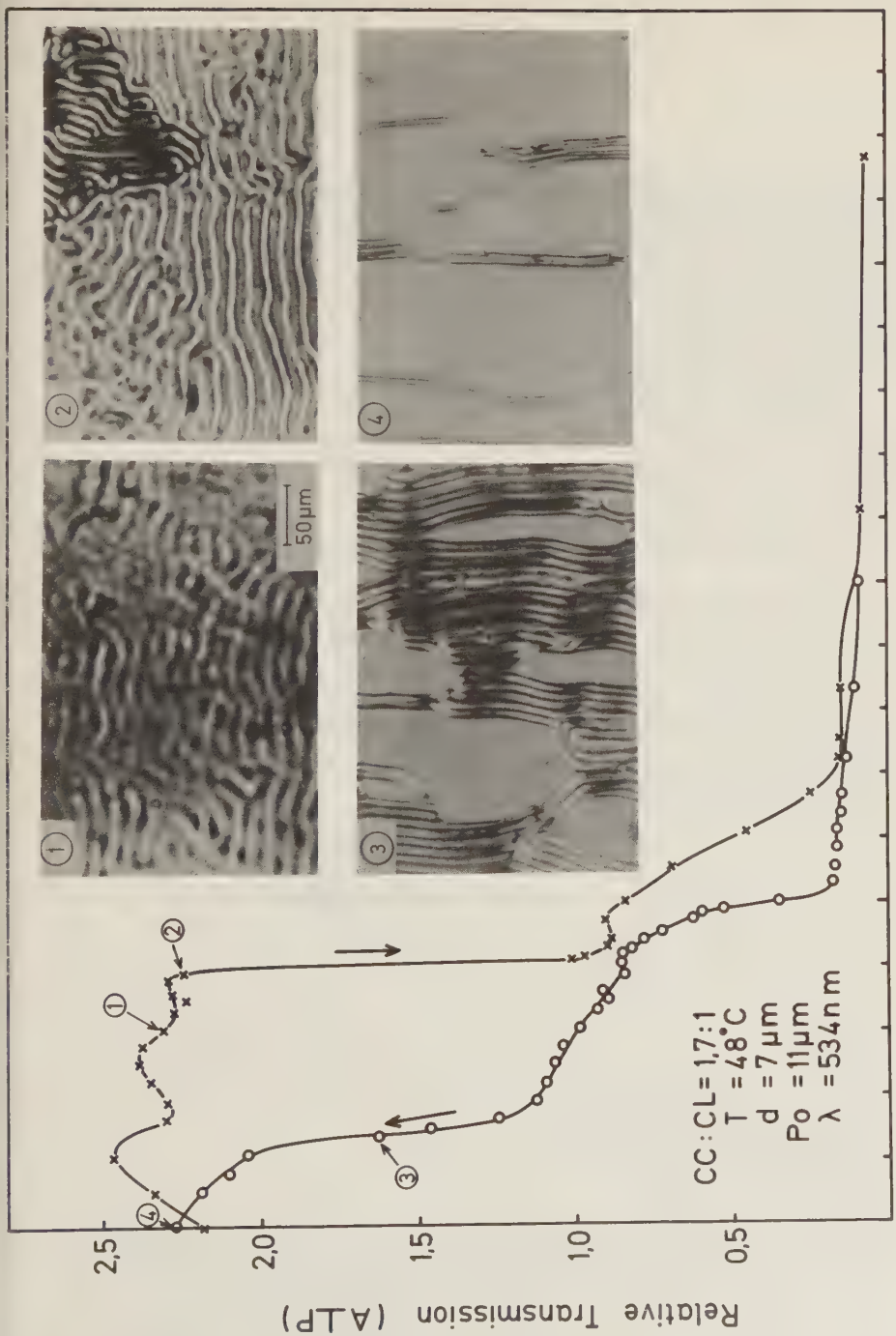


Abb. 20: Abhängigkeit der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren und λ = 534 nm für eine Mischung CC:CL = 1,70:1 von der angelegten Gleichspannung.

wandert ein "normales" Fingerprintmuster in das Bild (Foto (2)). Die Substanz zeigt ähnliches Hystereseverhalten wie die oben beschriebene Mischung CC : CL = 1,754 : 1. Aus den Fotos (3) und (4) wird deutlich, daß beim Abschalten des Feldes die planare Struktur wieder hergestellt wird.

VII.2D Mit Lecithin behandelte Glasplatten

Für diese Versuche wurde Lecithin in Diäthyläther gelöst. Die beiden sorgfältig gereinigten Glasplättchen wurden in die Lösung getaucht und dann vorsichtig herausgezogen. Auf dem Glas blieb eine Lecithinschicht haften. Die Proben wurden dann wie in den anderen Versuchen hergestellt. Es wurde eine Mischung von CC : CL im Gewichtsverhältnis 1,7 : 1 bei $T = 40^{\circ}$ C untersucht.

Das Lecithin orientiert die Moleküle des cholesterischen flüssigen Kristalls an den Grenzschichten senkrecht zu den Glasflächen. Die mittleren Probenbereiche bleiben (mit den Helixachsen senkrecht zu den Glasplatten) in der planaren Phase. Die Orientierung der langen Achse der Moleküle ändert sich mit der Schichttiefe von senkrecht über parallel und wieder senkrecht zur Glasoberfläche[53].

In Abb. 21 sind die optische Transmission (AlP) und die optische Rotation gegen die normierte Spannung aufgetragen. Beide zeigen Hystereseverhalten (für Vergleiche der Transmissions-

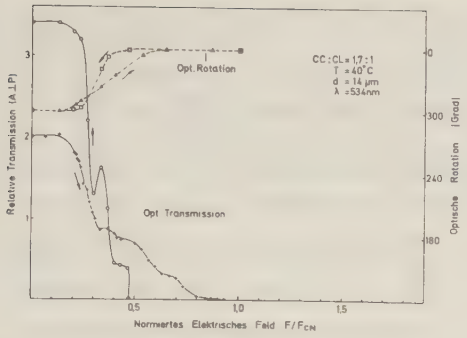


Abb. 21:
Abhängigkeit der optischen Rotation sowie der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren und λ = 534 nm für eine Mischung CC:CL=1,70:1 von der angelegten Gleichspannung. Die Pfeile geben die Richtung der Spannungsänderung an.

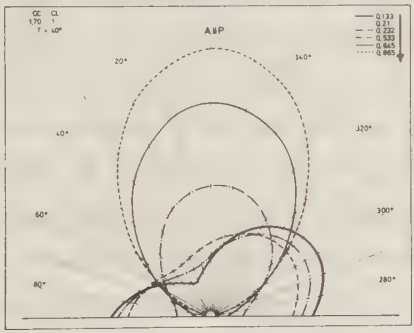


Abb. 22a:
Polardiagramme der Mischung CC:CL=1,70:1 bei Spannungserhöhung.

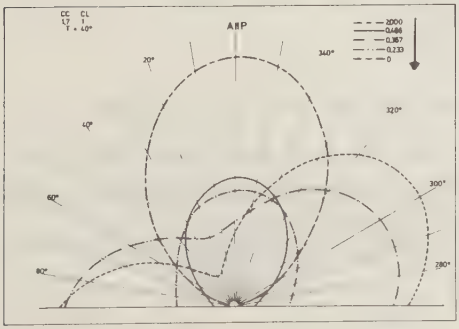


Abb. 22b:
Polardiagramme der Mischung CC:CL=1,70:1 bei Spannungsverringerung.

messung s. Referenz 53). Die optische Rotation unterscheidet sich für zu- und abnehmende Felder im Bereich $0{,}13\ F_{CN} < F < 0{,}7\ F_{CN}$. Dieses Verhalten kann folgendermaßen verstanden werden: Bis $F = 0{,}13\ F_{CN}$ ist die planare Struktur stabil, danach kippt das zunehmende Feld die Helixachsen von der zur Glasplatte senkrechten in die dazu parallele Lage. Aus den zugehörigen Polardiagrammen in Abb. 22a lassen sich der Kippvorgang und die Abnahme der Intensität bei gekreuzten Polarisatoren ablesen: Die Vorzugsrichtung für $F = 0{,}13\ F_{CN}$ ist ca. 300 Grad, und daher erhält man für gekreuzte Polarisatoren eine große Intensität. Die Einschnürung ist zunächst gut zu erkennen. Bei wachsenden Feldern bilden sich durch den Kippvorgang mehr Streuzentren, d.h. die maximale Intensität in den Polardiagrammen nimmt ab und die minimale Intensität zu. Nach van Doorn verringert sich während des Drehens der Helixachsen die optische Rotation. Bei $F = 0{,}7\ F_{CN}$ ist der Kippvorgang im Wesentlichen abgeschlossen und das Aufwickeln der Helix beginnt. In diesem Bereich ist daher im Polardiagramm die Vorzugsrichtung parallel zum Polarisator, und das Intensitätsminimum geht gegen Null. Gleichzeitig ist keine optische Rotation mehr zu sehen und die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren geht gegen Null.

Bei abnehmenden Feldern stabilisiert die Lecithinschicht die nematisch-homöotrope Phase. Der Kippvorgang beginnt erst bei ca. $0{,}5\ F_{CN}$ und ist schon bei $0{,}2\ F_{CN}$ beendet. Polardiagramm 22b und die Intensitäten bei gekreuzten Polarisatoren zeigen das erwartete Verhalten.

Die Vorzugsrichtungen der Polardiagramme für OV in Abb. 22b und für 0,133 F_{CN} in Abb. 22a stimmen fast überein. Beide zeigen starke Einschnürungen, d.h. nach Abschalten des Feldes wird die planare Struktur wieder hergestellt.

In Abb. 23 ist die Transmission logarithmisch gegen die ange-

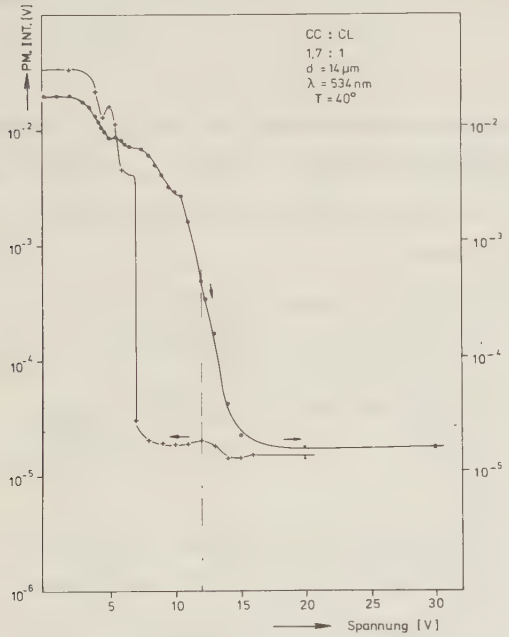


Abb. 23: Verhalten der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren und λ = 534 nm für eine Mischung CC:CL = 1,70:1 bei Spannungsänderung. Die Pfeile geben die Richtung der Spannungsänderung an.

legte Spannung aufgetragen. Das Hystereseverhalten für den cholesterisch-nematischen Übergang ist hier besser zu erkennen. Um die Abb. 21 und 23 besser vergleichen zu können, ist bei 12 V (das entspricht 0,8 F_{CN}) eine senkrechte strich-punktierte Linie eingezeichnet. Man sieht in Abb. 23, daß sich die Intensitäten für zu- und abnehmende Felder noch nach F_{CN} bzw. schon vor F_R ändern. Diese Änderungen werden durch zu- und abnehmende Schichtdicken der "Lehmann'schen Häutchen" verursacht[37].

In Abb. 24 sind die Transmission und die optische Rotation für die gleiche Mischung bei T = 39° C gezeichnet. Das Verhalten beider Meßgrößen gegenüber Spannungsänderungen ähnelt dem oben beschriebenen.

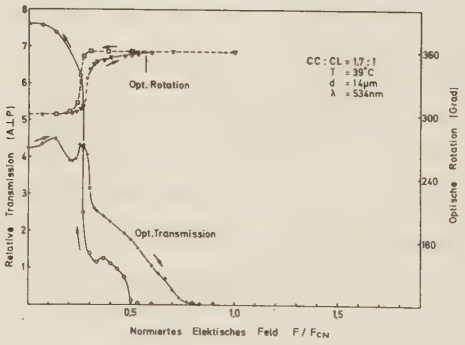


Abb. 24: Abhängigkeit der optischen Rotation und Transmission bei gekreuzten Polarisatoren einer Mischung CC:CL = 1,70:1 von der angelegten Gleichspannung. Es ist T = 39° C, d = 14 µm und λ = 534 nm. Die Pfeile gegen die Richtung der Spannungsänderung an.

VII.2E Frequenzverhalten des cholesterisch-nematischen Überganges

In Abb. 25a und 25b sind die Transmissionsmessungen für eine Mischung CC : CL = 1,72 : 1 bei T = 50° C und P_o = 7,4 µm wiedergegeben. Im ersten Versuch wurde eine Gleichspannung, im zweiten eine Wechselspannung von 40 KHz angelegt. Für Gleichspannungen war ein Hystereseverhalten zu erwarten. Dies stimmt mit den Messungen in Abb. 25a überein. Für die Wechselspannung zeigt sich (kaum) Hystereseverhalten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß, durch Ionenfluß verursachte, hydrodynamische Strömungen die nematisch-homöotrope Phase stabilisieren.

VII.3 Cholesterische Mischungen aus der nematischen Phase ZLI 319 und Cholesterinchlorid

VII.3A OR, Polardiagramme und Intensität bei gekreuzten Polarisatoren

Als gesondertes System wurde eine eutektische nematische Mischung (Versuchsprodukt ZLI 319 der Firma Merck, Darmstadt) mit einer Zugabe von Cholesterinchlorid untersucht. Das reine ZLI 319 hat eine dielektrische Anisotropie von $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = 6{,}2$ bei 1 KHz und 25° C.[54] Es wurde eine Mischung ZLI 319 : CC = 100 : 50 mit der Schichtdicke d = 7 µm bei T = 55° C untersucht.

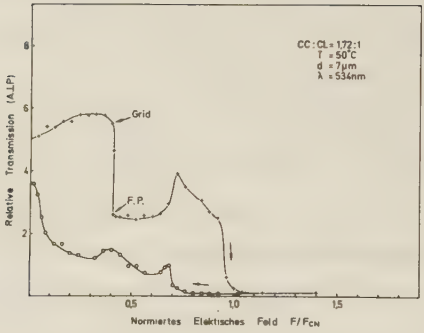


Abb. 25a: Abhängigkeit der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren einer Mischung CC : CL = 1,72 : 1 von der angelegten Gleichspannung. Es ist T = 50° C, d = 7 µm und λ = 534 nm.

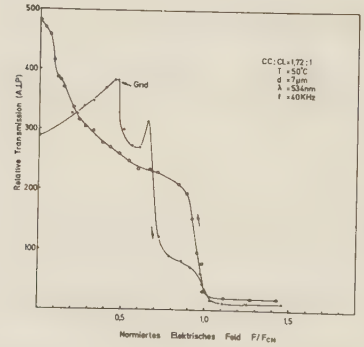


Abb. 25b: Abhängigkeit der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren einer Mischung CC : CL = 1,72 : 1 von der angelegten Wechselspannung. Es ist T = 50° C, d = 7 µm, λ = 534 nm und f = 40 KHz.

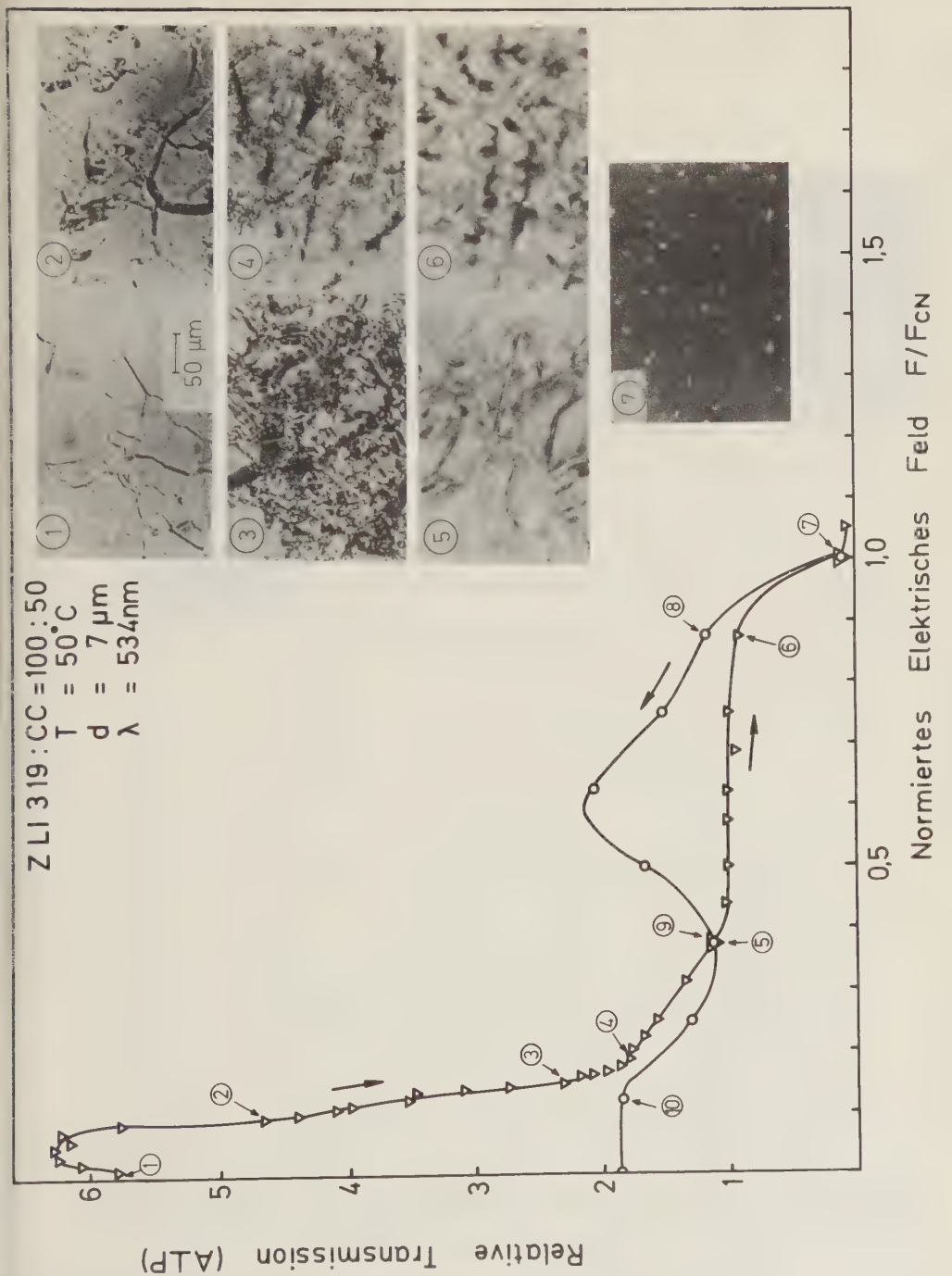


Abb. 26: Abhängigkeit der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren und λ = 534 nm für eine Mischung der nematischen Phase ZLI 319 mit Cholesterinchlorid im Gewichtsverhältnis 100 : 50 von der angelegten Gleichspannung.

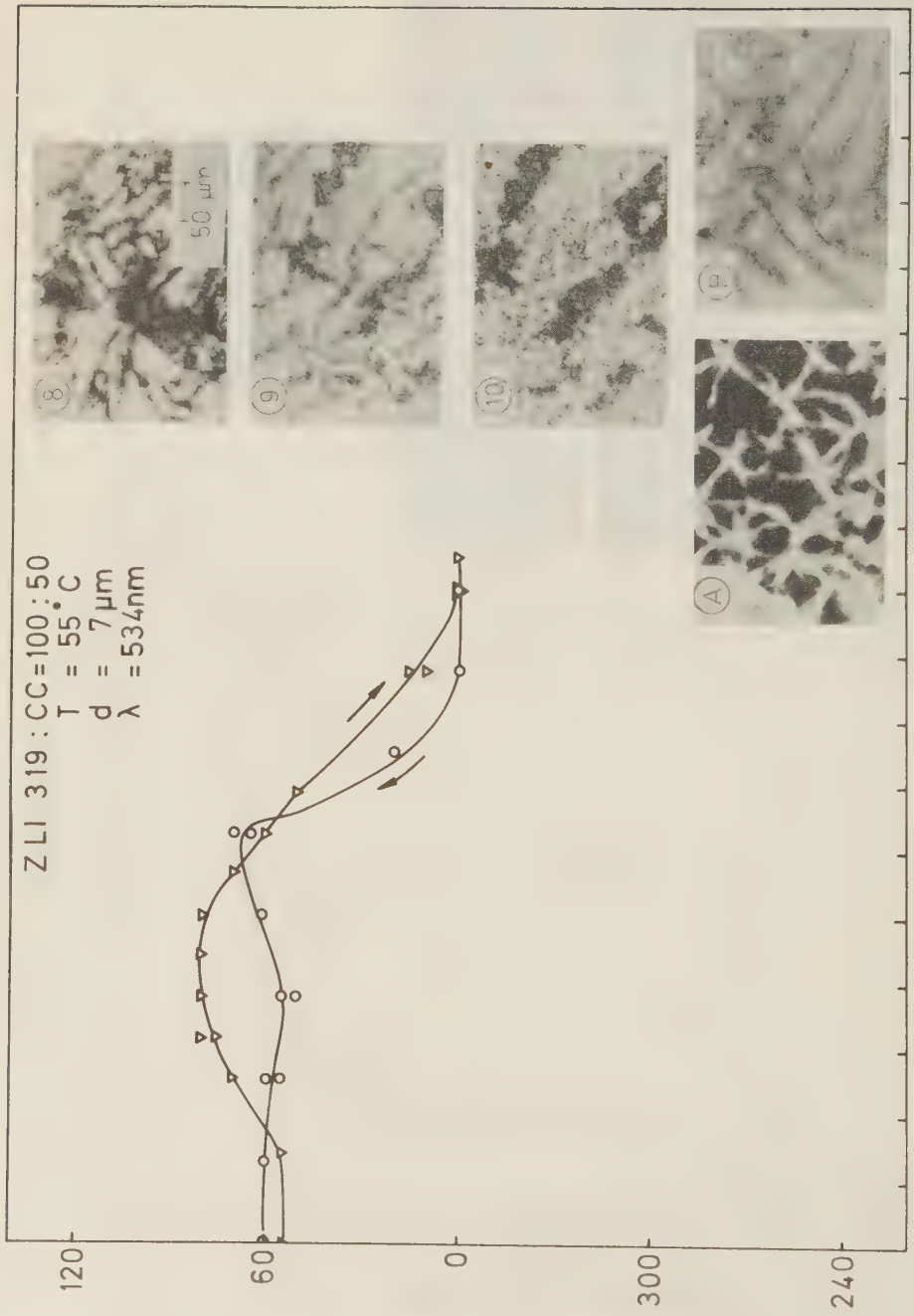


Abb. 27: Abhängigkeit der optischen Rotation von der angelegten Gleichspannung.

In Abb. 26 ist die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren gegen das normierte elektrische Feld aufgetragen. Die Pfeile an den Kurven geben die Richtung der Spannungsänderung an. Die Zahlen an den Kurven verweisen auf die Mikroskopbilder in den Abb. 26 und 27. Die Aufnahmen wurden mit einem 6,3 x Objektiv gemacht (Gesamtvergrößerung: 160 x).

In Abb. 27 und 28 sind die zugehörige optische Rotation bzw. die Polardiagramme gezeichnet. Wie aus diesen Abbildungen zu ersehen und nach Abb. 9 zu erwarten ist, ist die Mischung linksdrehend. In Abb. 28a ist das Polardiagramm für die fokalkonische Textur vor dem Drücken der oberen Glasplatte gezeichnet. Man erhält nahezu symmetrische Intensitätsverteilung. Foto (1) in Abb. 26 zeigt die planare Ausgangstextur (nach dem Drücken der Glasplatte) mit Diskontinuitätslinien. Diese Textur ist im Polardiagramm gut durch die starke Einschnürung und die ausgeprägte Vorzugsrichtung zu erkennen. Bis $F = 0{,}0937\ F_{CN}$ ändert sich im Mikroskopbild und in der optischen Rotation nichts, während die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren zunächst anwächst und sich dann verringert. Dies zeigt eine Änderung der Molekülanordnung an. Diese Orientierungsänderung wird bei $F = 0{,}0937\ F_{CN}$ im Mikroskopbild (Foto (2)) sichtbar. Die Diskontinuitätslinien verbreitern sich, und daher wächst die Anzahl der Streuzentren. Aus diesem Grund verringert sich das Maximum bzw. wächst das Minimum im Polardiagramm. Die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren nimmt ab, während die optische Rotation noch keine Änderung zeigt, ein Zeichen dafür,

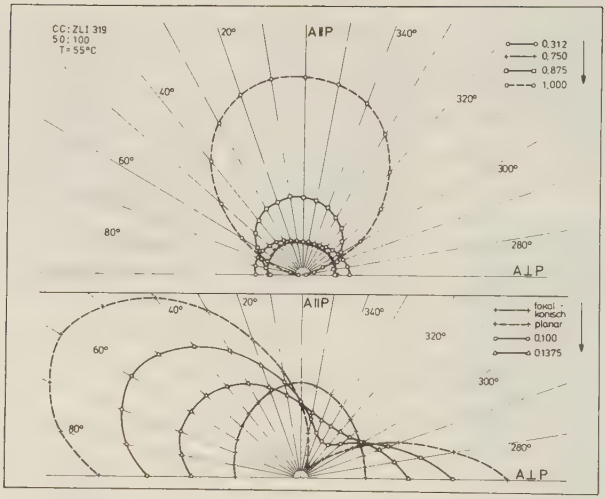


Abb. 28a: Polardiagramme der Mischung ZLI 319:CC = 100:50 bei Spannungserhöhung. Es ist T = 55° C, d = 7 µm und λ = 534 nm. Die Zahlen in der Legende beziehen sich auf das Verhältnis F/F_{CN}. Es sind außerdem die Polardiagramme für den fokal-konischen Zustand vor dem Drücken des oberen Glasplättchens und für die planare Textur gezeichnet.

daß nur geringe Probenbereiche an dieser Änderung beteiligt sind. Dies wird durch die Messung bei F = 0,15 F_{CN} bestätigt. Das Mikroskopbild (Foto (3)) ist völlig mit einem Muster bedeckt, der Anteil depolarisierten Lichtes hat im Polardiagramm zugenommen, und die optische Rotation hat sich nicht verändert. Ab F = 0,1875 F_{CN} (Foto (4)) ist ein neues, dynamisches Muster im Mikroskop zu sehen, das mit wachsender Spannung deutlicher wird. Es bilden sich (fast) stationäre Linien (Quellen), aus

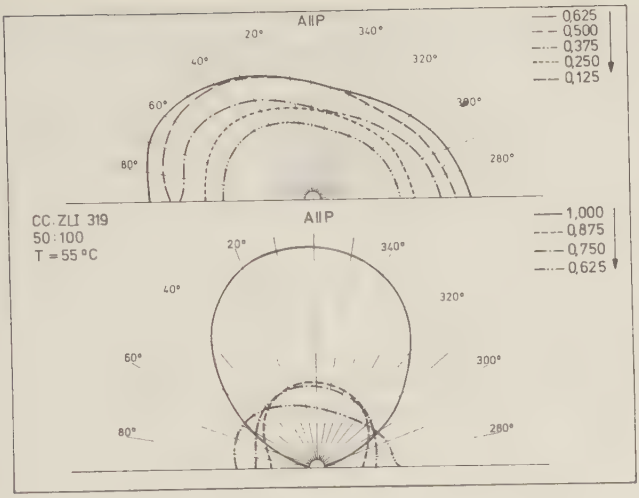


Abb. 28b: Polardiagramme der Mischung ZLI 319 : CC = 100 : 50 bei Spannungsverringerung.

denen dicht beieinanderliegende Fäden hervorsprudeln und zu anderen stationären Linien (Senken) verlaufen (s. Fotos (4), (5), (8) und (9)). In diesem Feldbereich ändert sich auch die optische Rotation. Mit wachsender Spannung werden die Bewegungen der Fäden schneller, und die Fäden ändern ihre Farbe. In diesem Bereich bleibt die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren (für λ = 534 nm) konstant, während die OR abnimmt. Ab $F = 0{,}875\ F_{CN}$ bricht das Muster auf. Die Quellen bleiben erhalten (meist in hexagonaler Form), während die Bereiche um die Senken in den nematisch-homöotropen Zustand übergehen (in Foto (6) als schwarze Flächen zu erkennen). In diesem

Spannungsbereich verringert sich daher die Intensität der Transmission und die OR, während das Polardiagramm Vorzugsrichtung (parallel zum Polarisator) und Einschnürung zeigt. Bei weiter wachsender Spannung verbleiben nur punktförmige Quellen (Foto (7)). Verringert man die Spannung, so werden die eben beschriebenen mikroskopischen Erscheinungsbilder in der umgekehrten Reihenfolge durchlaufen. Man erhält allerdings nicht die planare Struktur. Die Fadenbewegung wird mit abnehmender Spannung langsamer, bis sie schließlich ganz aufhört (s. Fotos (8) bis (10)). Die Vorzugsrichtung im Polardiagramm 28b für $F = 0{,}125\ F_{CN}$ stimmt mit der für OV in Abb. 28a überein. Allerdings fehlt die Einschnürung. Das bedeutet wiederum, daß sich der größte Problemteil im planaren Zustand befindet. Der Rest ist ungeordnet und bewirkt eine Depolarisierung des Lichtes.

Die Fotos (A) und (B) in Abb. 27 zeigen (zur Verdeutlichung der entstehenden Muster) Mikroskopbilder einer ZLI 319 : CC-Mischung bei Spannungen etwas unterhalb F_{CN} bzw. $F \approx 0{,}6\ F_{CN}$.

Betrachtet man nur die OR, die Polardiagramme und die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren, so kann man deren Änderungen ähnlich wie beim CC: CL-System erklären: Nämlich mit wachsender Spannung ergeben sich folgende Zustände: 1) planar; 2) kleine Teilbereiche kippen und ergeben das Muster im Mikroskopbild; 3) große Teilbereiche kippen und ändern die OR; 4) nematisch-homöotropisch.

Mit sinkender Spannung ergeben sich folgende Zustände: 1) große Teilbereiche kippen und ändern die OR; 2) kleine Teilbereiche "verhaken" sich und ergeben das Muster bei OV. Die regelmäßigen dynamischen Muster sind noch nicht verstanden. Eventuell sind sie mit einer erweiterten elektrohydrodynamischen Theorie[35] zu erklären.

Es sei hier erwähnt, daß man mit anderen Mischungsverhältnissen bei wachsender Spannung folgende Reihenfolge erhält: planar; unregelmäßiges Streifen- und Punktemuster (s. oben); dynamische Streuung (nach Heilmeier[55]); ruhendes Punktemuster; obiges regelmäßiges, dynamisches Muster; Auflösen zum Punktemuster (s. oben); nematisch-homöotrope Phase.

VII.3B Frequenzverhalten

VII.3B$_a$ Frequenzverhalten der Schwellspannung F_c^I

Nematische Substanzen, die mit Cholesterinderivaten gedopt sind, zeigen ähnliches Frequenzverhalten für die Deformationsspannung F_c^I wie die reinen nematischen Substanzen[56,57]. Es sollten daher für Substanzen mit positiver DK-Anisotropie zwei Frequenzbereiche existieren: ein elektrohydrodynamischer bei kleinen Frequenzen und ein rein dielektrischer bei höheren Frequenzen. In Abb. 29 ist die Schwellspannung F_c^I gegen die Frequenz für obige Mischung aufgetragen. F_c^I wurde dabei im

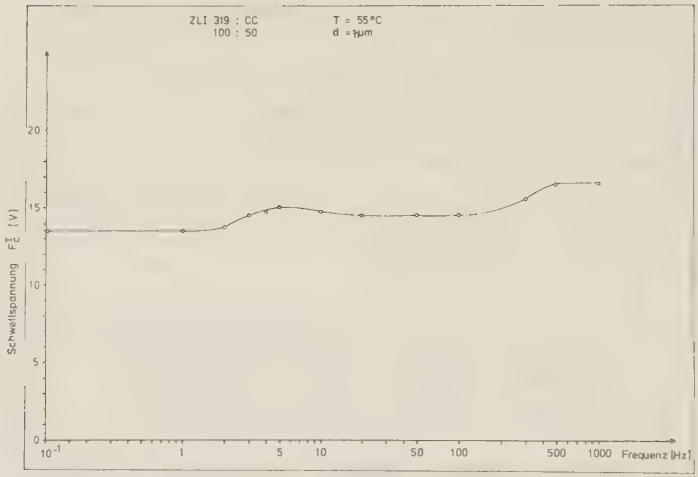


Abb. 29: Frequenzverhalten der Schwellspannung F_c^I einer Mischung ZLI 319 : CC = 100 : 50. Es ist T = 55° C und d = 7 µm.

Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren durch das Erscheinen der ersten Störung der planaren Textur bestimmt. Abb. 29 zeigt, daß dem elektrohydrodynamischen und dem rein dielektrischen ein dritter Frequenzbereich vorgelagert ist. Wako[58] hat beim Messen des Frequenzverhaltens der optischen Modulation bei einem Gemisch zweier Cholesterinderivate ebenfalls drei Frequenzbereiche gefunden. Rondelez[55] und Scheffer[56] haben den Bereich von 0 bis 5 Hz nicht untersucht, sodaß die Existenz von drei Frequenzbereichen nicht im Widerspruch zu ihren Messungen steht. Der niedrigste Frequenzbereich steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Relaxations-

erscheinung beim Nulldurchgang der Wechselspannung.

VII.3B$_b$ Frequenzverhalten der kritischen Spannung F_{CN}

In Abb. 30 ist das Frequenzverhalten der kritischen Spannung F_{CN} für obige Mischung gezeigt. Durch die auf 150 V begrenzte Ausgangsspannung konnte nur ein Frequenzbereich von 0 bis 50 Hz untersucht werden. Auch hier werden (mindestens) zwei Frequenzbereiche gefunden. Die Frequenz beim Schnittpunkt der gestrichelten Linien stimmt mit dem ersten Maximum in Abb. 29 überein. Die Kurve läßt vermuten, daß Domänen von Molekülen existieren, die ein permanentes Dipolmoment besitzen und eine dielektrische Relaxationszeit von 1/5 Hz haben. Es ist dann verständlich, daß unterhalb von 5 Hz die Schwellspannung geringer ist.

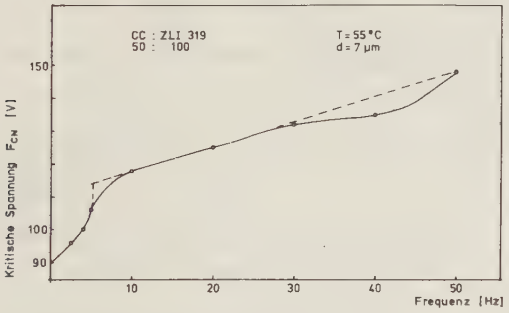


Abb. 30: Frequenzverhalten der kritischen Spannung F_{CN} einer Mischung ZLI 319 : CC = 100 : 50. Es ist T = 55° C und d = 7 µm.

VII.3B$_c$ Pitch

Es wurde eine Mischung ZLI 319 : CC = 100 : 7,3 bei T = 55° C und d = 7 µm untersucht. Die Probe wurde über den Isotropiepunkt erhitzt und langsam auf die Meßtemperatur abgekühlt. Die obere Glasplatte wurde bei diesem Versuch nicht gedrückt, sodaß die Messung im fokal-konischen Zustand erfolgte. Das Zunehmen des Pitches mit wachsender Spannung für verschiedene Frequenzen ist in Abb. 31 dargestellt. Es zeigt sich, daß das Aufwickeln des Pitches frequenzabhängig ist. Dies steht

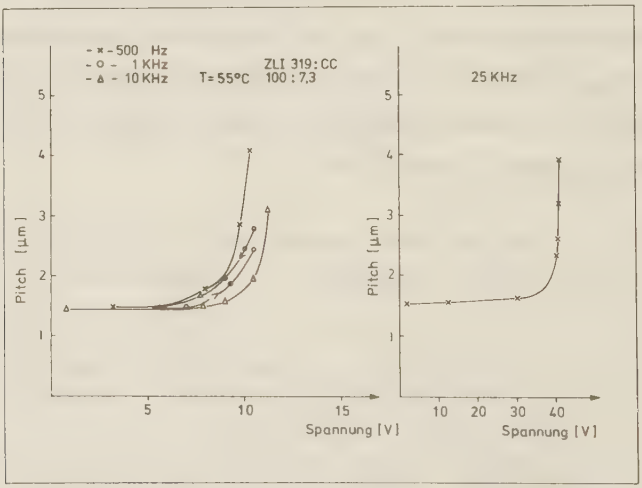


Abb. 31: Abhängigkeit des Pitches einer Mischung ZLI 319 : CC = 100 : 7,3 von der angelegten Spannung für verschiedene Frequenzen. Es ist T = 55° C und d = 7 µm.

scheinbar im Widerspruch zur Aussage von Gerritsma[31], daß dieser Vorgang ein rein dielektrischer Effekt ist. Man kann sich das Aufwickeln folgendermaßen erklären: das Vorzeichen der dielektrischen Anisotropie entscheidet, ob ein Aufwickeln stattfindet. Bei positivem $\Delta\varepsilon$ verstärkt die elektrohydrodynamische Bewegung den Effekt des elektrischen Feldes. Eine andere Erklärung wäre durch eine mögliche Frequenzabhängigkeit der DK-Anisotropie (wie sie z.B. die nematische Phase WI von Merck zeigt)[29] gegeben.

VII.4 Elastizitätskonstanten

Das Verhältnis K_{33}/K_{22} der Elastizitätskonstanten für Biegung K_{33} und Drillung K_{22} kann man jeweils aus den Gleichungen (36), (37) und (42) bestimmen. Dazu muß man die Schichtdicke d, den Pitch P_o, die Schwellspannung F_c^I für das Auftreten der Griddeformation, die kritische Spannung F_{CN} für den cholesterisch-nematischen Phasenübergang und die Spannung F_R beim Hystereseverhalten kennen. In Tabelle 3 sind die so berechneten Größen K_{33}/K_{22} angegeben. In den letzten drei Spalten ist K_{33}/K_{22} berechnet:

1) für a) aus der Periodizität des Grids mit Gl. (36),
2) für b) aus der Schwellspannung F_c^I mit Gl. (37),
3) für c) aus der Spannung F_R mit Gl. (42).

Es ergeben sich zum Teil beträchtliche Unterschiede innerhalb einer Zeile. Daher kann nicht angegeben werden, welche Berechnung die besten Werte liefert (da exakte Messungen für K_{33}/K_{22} fehlen). Man kann aber den Schluß ziehen: $K_{22} > K_{33}$.

Mischung	T [°C]	P_o [µ]	d [µm]	F_C^I/F_{CN}	F_R/F_{CN}	λ [µm]	K_{33}/K_{22} a	b	c
CC : CL 1,72 : 1	60	2,8	14	0,235	0,98	15,2 8,8	17,37 1,95	0,232	0,42
CC : CL 1,754 : 1	48	5,2	7	0,21	0,5	-	-	0,01	1,26
CC : CL 1,7 : 1	48	11	7	0,3	0,53	-	-	0,01	0,829
CC : CL 1,72 : 1	50	7,4	7	0,4	0,8	10,2 21,5	2,02 39,8	0,07	0,57
CC : CL 1,72 : 1 f = 40 KHz	50	7,4	7	0,46	0,98	2,38 4,89	0,006 0,11	0,12	0,40
CC : CL 1,72 : 1	55	4	7	0,38	0,85	-	-	0,19	0,55
CC : CL 1,72 : 1 + $6,6 \cdot 10^{-4}$% DMAN-Stilben	60	3	14	0,08	-	4,7	0,14	0,002	-
ZLI 319 : CC 100 : 50	55	3,1	7	0,09	1	-	-	0,40	0,006

T A B E L L E 3

VII.5 Diskussion der statischen Experimente

Nach Tabelle 3 gilt für Mischungen von CC : CL bei Gewichtsanteilen 1,7 bis 1,8 für CC zu einem Gewichtsanteil CL: $K_{22} > K_{33}$. Nach Meyer[15] ist daher eine "konische Deformation" zu erwarten. Baessler und Labes[23] haben in ihren Experimenten die Abnahme der optischen Rotation als Pitchkontraktion gedeutet. Diese Aussage basiert auf der de Vries Formel (Gl. (22)) für die optische Rotation der transmittierten Welle. Die de Vries Theorie ist nur für parallel zur Helixachse einfallendes Licht gültig. Bei schrägem Lichteinfall ist nach van Doorn[4a] Gl. (22) durch Gl. (27) zu ersetzen. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an die Sandwichzelle kippen die Helixachsen von einer zur Glasfläche senkrechten in eine dazu parallele Lage. Nach Abb. 8 ist dabei eine Verringerung der optischen Rotation zu erwarten. Die direkten Messungen der Ganghöhe in der vorliegenden Arbeit haben keine Pitchkontraktion gezeigt.

Die gleichzeitigen Messungen des Pitches, der optischen Rotation, der Fluoreszenz, der Elliptizität und der Polardiagramme lassen (zusammen mit den Mikroskopbildern) folgenden Schluß zu: Der cholesterisch-nematische Übergang erfolgt in drei Schritten vom planaren Ausgangszustand: Griddeformation, Kippen der Helixachsen des größten Teiles der Probe um 90° und Aufwickeln der Helix.

Der nematisch-cholesterische Übergang erfolgt in zwei Schritten:

Zusammenspulen der Helix und Kippen um 90° der Helixachsen eines Teiles oder der gesamten Probe.

Die Untersuchungen zeigten, daß für $P_o \approx d$ oder $P_o > d$ die Probe in den planaren Zustand überging, während bei $P_o < d$ im Mikroskop fokal-konische Bereiche zu sehen waren. Die Polardiagramme zeigen eindeutig, daß dabei der größte Probenteil in der planaren Struktur sein muß. Im übrigen Probenbereich sind die Helixachsen ungeordnet. In welcher Schichttiefe sich dieser Probenbereich befand, konnte nicht geklärt werden.

Bei Mischungen von ZLI 319 und CC (mit einem Überschuß der nematischen Substanz) scheint der Mechanismus des Überganges ähnlich zu sein wie bei CC : CL-Mischungen. Allerdings wird hier statt der statischen Texturänderungen ein elektrohydrodynamischer Effekt beobachtet, der eventuell mit einer erweiterten elektrohydrodynamischen Theorie[35] zu erklären ist. Diese Theorie würde auch erklären, weshalb eine dynamische Streuung beobachtet wird, obwohl $\Delta\varepsilon$ positiv ist.

Die Messungen der optischen Rotation, der Polardiagramme und der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren lassen auch hier auf die bei CC : CL-Mischungen angegebene Reihenfolge des cholesterisch-nematischen Überganges schließen.

VIII. KINETISCHE EXPERIMENTE

VIII.1 Versuchsdurchführung

Die Experimente wurden i.a. folgendermaßen durchgeführt: Die cholesterische Probe wurde im Heiztisch ca. 1 Stunde über den Isotropiepunkt erwärmt und dann langsam auf die Meßtemperatur heruntergekühlt. Nach einer Wartezeit von 1 Stunde wurde die obere Glasplatte leicht gedrückt, um die planare Textur herzustellen. Dann wurde bei einer bestimmten Analysatorstellung ein einzelner Rechteckimpuls variierbarer Höhe und Breite an die Sandwichzelle gelegt und die transmittierte Lichtintensität über einen Photomultiplier auf einen Speicheroszillographen gegeben. Gleichzeitig wurde der Spannungsimpuls aufgezeichnet. Anschließend wurde noch eine Referenzlinie für die Intensität aufgenommen, wobei ein Schieber in den Tubus gebracht wurde, sodaß kein Licht auf den Photomultiplier fiel. Beim Einschalten einer Gleichspannung wurde die Intensität direkt gemessen. Beim Abschalten einer Gleichspannung wurden die Signale erst ab einem bestimmten Zeitpunkt (der durch eine am Oszilloskop einstellbare Verzögerungszeit beliebig gewählt werden konnte) aufgezeichnet. Das Oszilloskopbild wurde fotografiert und später ausgewertet. (Ein typisches Bild ist in Abb. 32 zu sehen.) Danach wurde die obere Glasplatte wieder leicht gedrückt, da sich die Probe nach dem Spannungsimpuls meist in der fokal-konischen Textur befand. Dann wurde die Analysatorstellung um 10° geändert und ein Impuls angelegt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Analysatorstellung

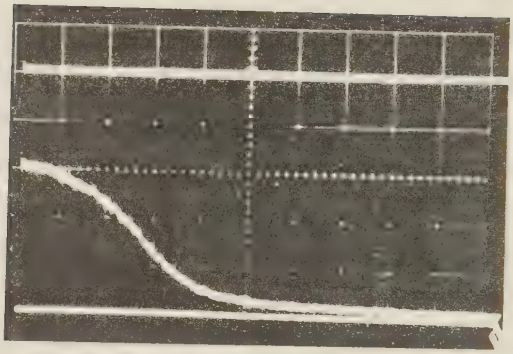


Abb. 32: Meßkurve nach Einschalten einer Gleichspannung. Die oberste Kurve gibt den zeitlichen Verlauf der Gleichspannung wieder. Die mittlere (abfallende) Kurve zeigt die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren. Die unterste Kurve ist die Referenzlinie.

180^{o} durchlaufen hatte. Aus den 19 Fotos wurde für eine bestimmte Zeit t jeweils die Intensität (d.h. der Abstand zwischen der Referenzlinie und der Kurve) ausgemessen und gegen die zugehörige Analysatorstellung im Polardiagramm abgetragen. Man erhält so Polardiagramme für bestimmte Zeitpunkte nach Ein- oder Ausschalten des Impulses.

Ähnliche Versuche wurden von Wysocki für das Einschalten[37] bzw. das Ausschalten[59] eines Impulses durchgeführt. In Abb. 33 sind die optische Rotation und das Intensitätsminimum der Polardiagramme für die beiden Mischungen ZLI 319 : CC = 1,00 : 1,04 bei T = 50^{o} C und CC : CL = 1,72 : 1 bei T = 60^{o} C gegen die Wellenlänge aufgetragen (planare Textur). Man

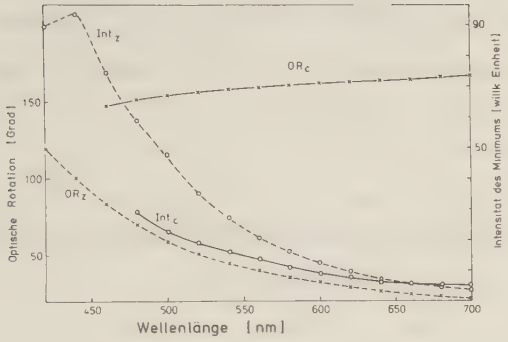


Abb. 33: Abhängigkeit der optischen Rotation und der minimalen Intensität des Polardiagramms von der Wellenlänge. OR_c = optische Rotation für eine Mischung CC:CL = 1,72:1 bei T = 60° C. $Int._c$ = minimale Intensität des Polardiagramms für diese Mischung. OR_z = optische Rotation für eine Mischung ZLI 319 : CC = 1,00 : 1,04 bei T = 50° C. $Int._z$ = minimale Intensität des Polardiagramms für diese Mischung.

erkennt aus diesem Bild, daß die beiden Mischungen bei zunehmender Wellenlänge in verschiedener Richtung drehen. Da mit den Polarisatoren nur Relativmessungen möglich sind, können die Kurven für die optische Rotation unabhängig voneinander um $k\pi$ ($k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \ldots$) verschoben sein, d.h. OR_C (die optische Rotation für die CC : CL-Mischung) kann von unten gegen Null gehen. Die Intensitäten zeigen für beide Mischungen einen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen hin. Elliptizitätsmessungen nach der Sénarmont-Methode sind wegen des $\lambda/4$-Plättchens nur für eine Wellenlänge möglich. Für diese Wellenlänge zeigte es sich, daß die minimale Intensität

hauptsächlich durch die Elliptizität und nur zu einem geringen Teil durch Depolarisation des transmittierten Lichtes bestimmt wird.

VIII.2 Änderung der optischen Eigenschaften beim Ausschalten einer Gleichspannung

VIII.2A ZLI 319 : CC

In Abb. 34 sind die Polardiagramme für verschiedene Zeiten t nach Abschalten eines Impulses für die Mischung ZLI 319 : CC = 1,00 : 1,04, T = 60° C und λ = 450nm dargestellt. Die angelegte

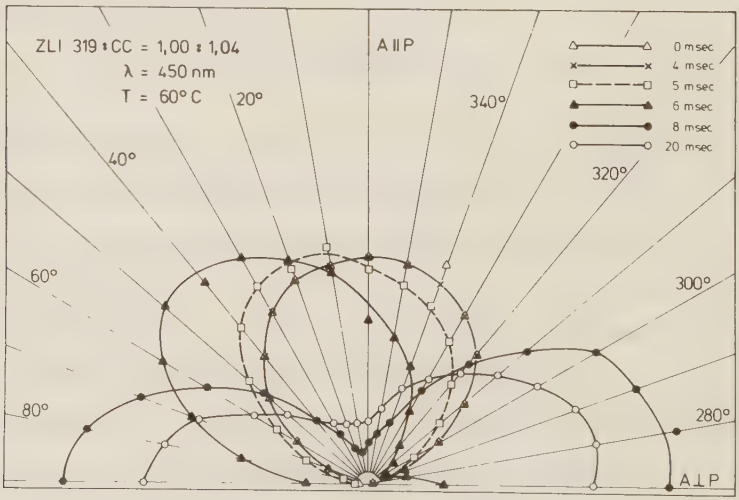


Abb. 34: Polardiagramme einer Mischung ZLI 319 : CC = 1,00:1,04 für verschiedene Zeitpunkt nach Abschalten einer Gleichspannung mit $F >> F_{CN}$. Es ist T = 60° C, λ = 450 nm und d = 7 µm.

Spannung F war größer als die kritische Spannung F_{CN}. Daher befand sich die Probe zur Zeit t = 0 msec in der nematisch-homöotropen Phase. Dies ersieht man ebenfalls aus dem Polardiagramm für t = 0 msec an der zum Polarisator parallelen Vorzugsrichtung und an dem nach Null gehenden Intensitätsminimum. Bis 4 msec nach Abschalten des elektrischen Feldes ändert sich das Polardiagramm nicht, d.h. es gibt eine Totzeit τ_d, während der Form und Vorzugsrichtung des Polardiagramms erhalten bleiben. Nach der Totzeit τ_d dreht sich die Vorzugsrichtung der Polardiagramme im Zeitintervall von 4 bis 8 msec um ca. 100°. Nach 11 msec ändern sich Gestalt und Vorzugsrichtung der Diagramme nicht mehr merklich.

Elliptizitätsmessungen bei anderen Wellenlängen zeigten, daß das transmittierte Licht während der Drehung der Polardiagramme elliptisch polarisiert ist und einen kleinen Anteil an depolarisiertem Licht besitzt.

Die Elliptizitätsmessungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Der Analysator wurde auf 45° oder 135° gestellt und der Polarisator für eine bestimmte Zeit so gedreht, daß man minimale Transmission auf dem Oszilloskop erhielt. (Für jede neue Polarisatorstellung wurde ein Spannungsimpuls angelegt.) Danach wurde ein λ/4-Plättchen zwischen Probe und Analysator eingeführt und der Analysator so lange gedreht (und jeweils ein neuer Spannungsimpuls angelegt) bis man minimale Intensität erhielt. Aus der Winkeldifferenz zwischen Analysator und

λ/4-Plättchen ergab sich die Elliptizität.

Die endgültige Gestalt der Polardiagramme nach Abschalten des Spannungsimpulses hängt von der dann angenommenen Textur ab. Falls es sich um die planare Textur handelt, erhält man Diagramme, die eine wellenlängenabhängige Vorzugsrichtung und eine (mehr oder weniger starke, wellenlängenabhängige) Einschnürung zeigen, wie z.B. in Abb. 34 zu sehen ist. Die Vorzugsrichtung stimmt mit derjenigen überein, die beim statischen Experiment im planaren Zustand gefunden wurde. Liegt eine vollständig fokal konische Textur vor, so erhält man ein von der Analysatorstellung unabhängiges Polardiagramm. Ein solches Diagramm ist in Referenz 59 dargestellt.

Sind planare und fokal konische Bereiche gleichzeitig vorhanden, so nimmt das Polardiagramm eine zwischen den beiden Extrema liegende Gestalt an. Die Einschnürung ist bei gegebener Wellenlänge umso weniger zu sehen, je mehr fokal konische Bereiche vorhanden sind.

In Abb. 35 sind die Vorzugsrichtungen der Polardiagramme (d.h. die optische Rotation) aus Abb. 34 gegen die Zeit nach Abschalten des Spannungsimpulses aufgetragen. Zum Vergleich ist die Intensität des transmittierten Lichtes bei gekreuzten Polarisatoren eingezeichnet. Diese Kurve entspricht dem Signal, das auf dem Oszilloskop gespeichert wird. Der Relaxationsprozeß wird durch eine Totzeit τ_d charakterisiert.

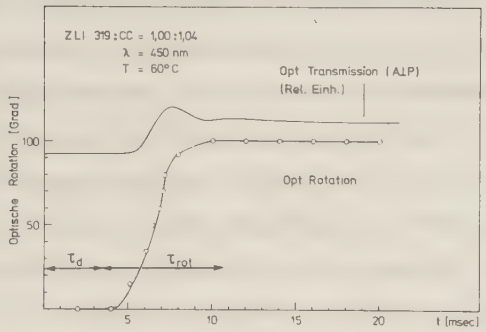


Abb. 35: Zeitabhängigkeit der optischen Rotation und der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren einer Mischung ZLI 319 : CC = 1,00 : 1,04 nach Abschalten einer Gleichspannung. Es ist T = 60° C, λ = 450 nm und d = 7 µm.

Während dieser Zeit ändern sich die optische Rotation und die Transmission nicht. Nach der Totzeit wächst der Drehwinkel sehr schnell mit einer charakteristischen Relaxationszeit τ_{rot} an. Nach dieser Zeit ändert sich die OR nicht mehr.

Die optische Transmission zeigt im Prinzip die gleiche Totzeit τ_d wie die OR. Nur sind in diesem speziellen Fall (A⊥P) die Intensitätsunterschiede zu schwach, um deutlich erkannt zu werden. Aus den zugehörigen Polardiagrammen der Abb. 34 sieht man, daß Intensitätsänderungen bei kürzeren Zeiten am besten bei Analysatorstellungen von 40° bzw. 330° angezeigt werden.

Die Relaxationszeit τ_{rot} kann i.a. nicht in den Kurven der

optischen Transmission erkannt werden, da die Kurvenform streng von der gegenseitigen Orientierung von Analysator und Polarisator abhängt. So kann z.B. die Transmissionskurve für gekreuzte Polarisatoren aus den Polardiagrammen abgelesen werden: In der Totzeit τ_d ändern sich die Diagramme nicht, d.h. die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren (horizontale Linie in Abb. 34) bleibt Null. Danach drehen sich die Polardiagramme mit der Zeit und entsprechend wächst die Intensität an. Zwischen 6 und 8 msec geht das Maximum der Intensität durch die Horizontale, d.h. die Intensität bei gekreuzten Polarisatoren wird maximal. Die Polardiagramme drehen sich in diesem Beispiel weiter als 90°. Folgerichtig nimmt die Intensität für $A \perp P$ wieder ab. Nachdem die Drehung abgeschlossen ist, können Depolarisierungseffekte durch fokal konische Bereiche auftreten. Dabei wird das Minimum der Polardiagramme vergrößert und das Maximum verringert. Je nach Orientierung des Analysators zur Vorzugsrichtung der Polardiagramme spiegelt sich dieser Effekt in einer Zu- oder Abnahme der Intensität wider. Die oszillatorische Form der Transmissionskurven kann daher zum Teil mit der OR, die größer als 90° ist, und Depolarisierungseffekten erklärt werden.

Die stufenförmige Kurvenform der optischen Rotation legt den Schluß nahe, daß die Relaxation aus zwei getrennten Prozessen besteht: dem Zusammenspulen der Helix, das durch die Relaxationszeit τ_d charakterisiert wird, und der Drehung der Helixachsen in der Zeit τ_{rot} von einer zur Glasoberfläche parallelen

in eine dazu senkrechte Lage. In der Totzeit τ_d sollte also die Probe von der nematisch-homöotropen in die cholesterische Phase (mit parallel zur Glasoberfläche liegenden Helixachsen) übergehen. Man erwartet daher, daß sich die Transmission während des Zusammenspulens der Helix in der Zeit τ_d nicht wesentlich ändert, und daß keine merkliche Änderung der OR durch Doppelbrechung stattfindet. Auch nach der de Vries Theorie ist keine Änderung in der optischen Rotation zu erwarten.

Weder Transmissions- noch OR-Messungen zeigen das Zusammenspulen der Helix an. Um diesen Prozeß zu untersuchen, wurde den Proben DMAN-Stilben zugefügt. Die Fluoreszenzintensität diente dann als Indikator des nematisch-cholesterischen Überganges. Leider waren die Fluoreszenzintensitäten im ZLI-CC-System so schwach, daß die schnellen Ein- und Ausschaltzeiten nicht mit Hilfe der Fluoreszenzsonde untersucht werden konnten. Daher wurde diese Methode nur bei CC : CL-Mischungen angewendet. Die erhaltenen Ergebnisse werden weiter unten wiedergegeben.

VIII.2B CC : CL

Für Mischungen von Cholesterinchlorid und Cholesterinlaurat erhält man nach Abschalten des Spannungsimpulses im Prinzip ähnliche Polardiagramme wie für ZLI 319 : CC-Mischungen. Der maximale Drehwinkel ist bei diesen Mischungen kleiner, die

Relaxationszeiten sind sehr viel größer, und die OR erfolgt in eine andere Richtung.

Es wurde eine Mischung CC : CL = 1,8 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$% DMAN-Stilben bei λ = 534 nm, d = 14 µm und verschiedenen Temperaturen untersucht. DMAN-Stilben wurde zugegeben, um Transmissions- und Fluoreszenzmessungen direkt miteinander vergleichen zu können.

In Abb. 37 sind die zugehörigen Fluoreszenzintensitäten gegen die Zeit dargestellt. Augenscheinlich zeigt die Fluoreszenz keine Totzeit nach Abschalten des Impulses. Im Zeitraum τ_d^* nimmt die Fluoreszenzintensität linear mit der Zeit zu. Dies zeigt, daß die nematisch-homöotrope Phase während der Totzeit τ_d nicht erhalten bleibt.

Tabelle 4 zeigt zum Vergleich die Relaxationszeiten τ_d, τ_{rot} und τ_d^* für verschiedene Temperaturen. τ_d und τ_{rot} wurden aus Abb. 36 interpoliert, τ_d^* aus Abb. 37 entnommen.

	Temperatur			Schichtdicke
	55° C	61° C	67° C	(µm)
τ_d (msec)	80	25-30	15	14
τ_d^* (msec)	80	30	12	14
τ_{rot} (msec)	45	30	25	14

T A B E L L E 4

Relaxationszeiten einer Mischung CC : CL = 1,8 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben nach Abschalten einer Gleichspannung.

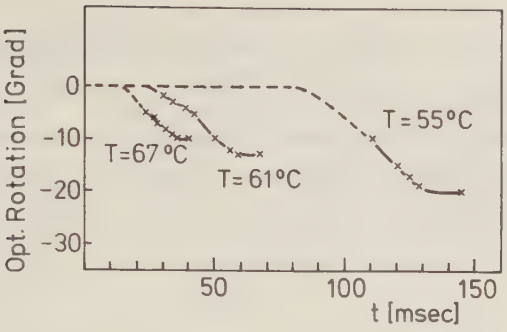


Abb. 36: Zeitabhängigkeit der optischen Rotation einer Mischung CC : CL = 1,8 : 1 mit einem Zusatz von 6,6 · 10^{-4} Gewichtsprozent DMAN-Stilben bei verschiedenen Temperaturen nach Abschalten einer Gleichspannung.Es ist λ = 534 nm und d = 14 µm.

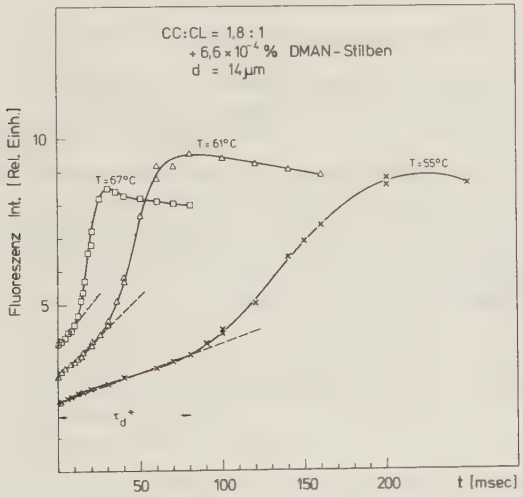


Abb. 37: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität einer Mischung CC:CL = 1,8:1 mit einem Zusatz von 6,6 · 10^{-4} Gewichtsprozent DMAN-Stilben bei verschiedenen Temperaturen nach Abschalten einer Gleichspannung. Es ist λ = 534 nm und d = 14 µm.

Die gute Übereinstimmung der beiden Relaxationszeiten τ_d und τ_d^* bestätigt die Annahme, daß während der Totzeit τ_d, die durch die OR und die optische Transmission angezeigt wird, das Zusammenspulen der Helix stattfindet. Der starke Anstieg der Fluoreszenzintensität nach der Zeit τ_d^* wird durch die Drehung der Helixachsen verursacht.

Die Zeit, bei der die Fluoreszenzintensität ihr Maximum erreicht hat, ist nicht identisch mit τ_{rot}. Man kann nicht erwarten, daß diese beiden Zeiten übereinstimmen, da die Fluoreszenzintensität sehr streng von der Streuung des Anregungslichtes abhängt.

Der Anstieg der Fluoreszenzintensität während der Relaxationszeit τ_d^* ist kleiner als aus den Gleichungen (39) und (40) erwartet wird. Dieser Unterschied entsteht hauptsächlich dadurch, daß die Fluoreszenz von DMAN-Stilben nicht vollständig in einer Richtung polarisiert ist. Die unterschiedlichen Intensitäten bei t = 0 msec sind teilweise auf verschiedene Polarisationsgrade zurückzuführen.

In Tagelle 5 sind die Relaxationszeiten τ_d und τ_d^* für eine Mischung CC : CL = 1,72 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben für zwei Schichtdicken d und verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Man sieht, daß die beiden Relaxationszeiten τ_d und τ_d^* für

	Temperatur				Schicht-dicke
	49°C	55°C	61°C	67°C	(µm)
τ_d (msec)	200	80	25-30	15	14
τ_d^* (msec)		75	30-35	15	14
τ_d (msec)		60-70	25	6-10	7
τ_d^* (msec)		80	35	10	7
ΔI_{14}(rel.Einh.)		12,1	6,2	4,8	14
ΔI_7(rel.Einh.)		7,0	5,0	3,8	7
$\Delta I_{14}/\Delta I_7$		1,7	1,24	1,26	

T A B E L L E 5

Relaxationszeiten einer Mischung CC : CL = 1,72 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben nach Abschalten einer Gleichspannung.

eine bestimmte Schichtdicke gut übereinstimmen. Die Zeiten sind innerhalb der Meßgenauigkeit von der Schichtdicke unabhängig. Dagegen hängt die Differenz ΔI der maximalen und der minimalen Fluoreszenzintensität bei einer gegebenen Temperatur von der Schichtdicke ab, wie die drei letzten Zeilen in Tabelle 5 zeigen.

Der abweichende Wert für $\Delta I_{14}/\Delta I_7$ bei T = 55° C ist dadurch zu erklären, daß das Maximum erst nach langen Zeiten erreicht wird, und daher eine starke Streuung des Anregungslichtes eintritt.

Trägt man die Zeit, bei der die maximale Fluoreszenzintensität erreicht wird, logarithmisch gegen die zugehörige Temperatur auf, so erhält man die in Abb. 38 gezeigte Kurven. Die obere Kurve gilt mit großer Genauigkeit für Schichtdicken von 7 und 14 µm. Die Kurven zeigen, daß der gesamte Relaxationsprozeß von der Schichtdicke unabhängig ist, aber sehr stark von der Mischung, d.h. vom Pitch abhängt.

Zur Überprüfung der Fluoreszenzmessungen wurden Versuche mit einem Farbstoff (Me_2 N - Φ - N = N - Φ - NO_2), dessen Absorption parallel zur langen Achse polarisiert ist, unternommen. Die Versuche erfolgten ohne Analysator bei λ = 480 nm. Bei dieser Wellenlänge absorbierten die Farbstoffmoleküle stark.

Zunächst wurde die optische Transmission einer CC : CL = 1,72 : 1-Mischung nach Abschalten des Spannungsimpulses gemessen, danach die Intensität der Mischung bei geringer Zugabe

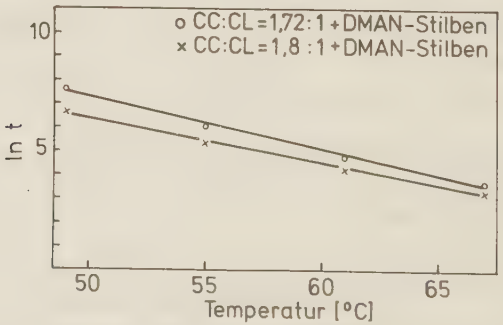


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit der Zeit t, bei der die Fluoreszenz nach Abschalten einer Gleichspannung ihr Maximum annimmt.

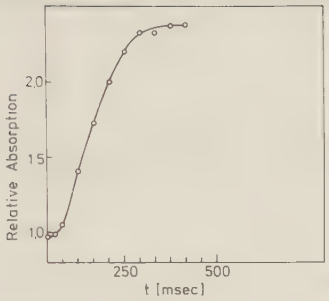


Abb. 39: Zeitabhängigkeit der Absorption durch die Farbstoffmoleküle ($Me_2N - \Phi - N = N - \Phi - NO_2$) in einer Mischung CC : CL = 1,72 : 1 nach Abschalten einer Gleichspannung. Es ist T = 55° C, d = 14 µm und λ = 480 nm.

des Farbstoffes. Die Intensitätsdifferenz entspricht der Absorption durch den Farbstoff (FS). Man muß allerdings vorsichtig bei der Interpretation der so erhaltenen (und in Abb. 39 gezeigten) Kurve sein, da sich durch die Zugabe des Farbstoffes der Pitch oder andere physikalische Parameter ändern.

In der nematisch-homöotropen Phase absorbiert der FS nur wenig, was zu erwarten ist. Beim Zusammenspulen der Helixstruktur und beim Kippen der Helixachsen sollte die Absorption

zunehmen, was die experimentelle Kurve auch zeigt. Insgesamt bestätigt diese Messung (trotz wahrscheinlich großer Meßfehler) die Fluoreszenzmessungen und die angenommenen Vorgänge des Relaxationsprozesses.

VIII.2C Dispersion und Spannungsabhängigkeit des Ausschaltvorganges

Im nächsten Versuch wurde eine Mischung ZLI 319 : CC = 1 : 1 bei T = 55° C untersucht. Es wurde ein Spannungsimpuls von 145 V an die Probe gelegt, und die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren gemessen.

In Abb. 40 ist die Zeit t_m, bei der die Intensität ihr Maximum hat, gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes aufgetragen. Die Kurve kann folgendermaßen erklärt werden: Die OR ist wellenlängenabhängig. Nach Abb. 33 wird die Vorzugsrichtung in der planaren Textur für kürzere Wellenlängen stärker gedreht als für große. Dividiert man für eine Wellenlänge λ den Rotationswinkel ϕ zur Zeit t durch den Rotationswinkel ϕ_{max} der relaxierten Probe (wobei ϕ_{max} mit der OR in der planaren Struktur in diesem Beispiel übereinstimmt), so gilt nach Wysocki[59] für alle Wellenlängen folgende Beziehung:

$$\frac{\phi}{\phi_{max}} = \frac{b(e^{at} - 1)}{1 + b(e^{at} - 1)} \qquad (44)$$

Man erwartet deshalb für zunehmende Wellenlängen nach Abb. 33

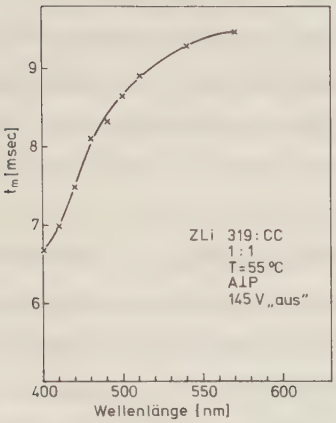


Abb. 40: Wellenlängenabhängigkeit der Zeit t_m, bei der die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren einer Mischung ZLI 319 : CC = 1 : 1 nach Abschalten einer Gleichspannung von 145 V ihr Maximum annimmt. Es ist T = 55° C und d = 7 µm.

kleinere $\phi_{max,\lambda}$, d.h. nach Gl. (44) größere Zeiten t_λ ($\hat{=}$ t_m).

Aus den Messungen folgte, daß für eine bestimmte Zeit t der Drehwinkel ϕ umgekehrt proportional zum Quadrat der Wellenlänge λ ist (s.a. Referenz 59). Dies ist nach der von van Doorn für schrägen Lichteinfall erweiterten de Vries Theorie (Gl. (27)) auch zu erwarten, wenn man den Kippwinkel* θ setzt. Damit wird die zeitliche Änderung der OR nach dem Abschalten des Spannungsimpulses durch den zeitabhängigen Kippvorgang der Helixachsen bestimmt.

* der Helixachse gegen die Plattennormale als Einfallswinkel

Die gesamte Relaxationszeit des Ausschaltvorganges wird bei gekreuzten Polarisatoren gegeben durch den Zeitraum zwischen Abschalten des Spannungsimpulses und dem Zeitpunkt, an dem die Transmission einen stationären Wert annimmt. Der Endzeitpunkt ist dabei schwer zu bestimmen. Um den Einfluß einer Spannungsänderung auf die Relaxation zu prüfen, wurde daher die Zeit t_M gemessen, in der die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren ein Maximum einnahm. Es zeigte sich, daß die Zeit t_M für alle Spannungen konstant war, die ausreichten, den cholesterisch-nematischen Übergang zu erzwingen. Dies wird theoretisch auch erwartet. Reichten die Spannungen nicht aus, so nahm die Zeit t_M annähernd linear mit der Spannung ab. Diese Ergebnisse werden durch Messen der gesamten Relaxationszeit bestätigt.

VIII.3 Änderung der optischen Eigenschaften beim Einschalten einer Gleichspannung

VIII.3A CC : CL

Es ist für die Interpretation und die Reproduzierbarkeit der Messungen beim Einschaltvorgang wichtig, daß man immer vom gleichen (planaren) Anfangszustand ausgeht. Daher wurde vor allen Messungen die obere Glasplatte der Probe leicht gedrückt, und i.a. die Messung zur Vermeidung von Meßfehlern wiederholt. Werden die Proben vor den Messungen nicht gedrückt, so zeigen die Polardiagramme typische Zacken, wie sie z.B. in Abb. 7

der Referenz 37 zu sehen sind. Die schnellen Änderungen der mikroskopischen Strukturen der cholesterischen Phase nach Anlegen eines Spannungsimpulses sind sehr viel schwieriger zu analysieren als die zeitlichen Änderungen beim Relaxationsprozeß.

Die zeitliche Änderung dieser Strukturen kann wieder durch die gemessenen Polardiagramme untersucht werden. Abb. 41 zeigt als typisches Beispiel Diagramme einer Mischung CC : CL = 1,74 : 1 für Spannungsimpulse mit $F >> F_{CN}$. Transmissionskurven für Analysatorstellungen von 0°, 90° und 300° und die, aus den

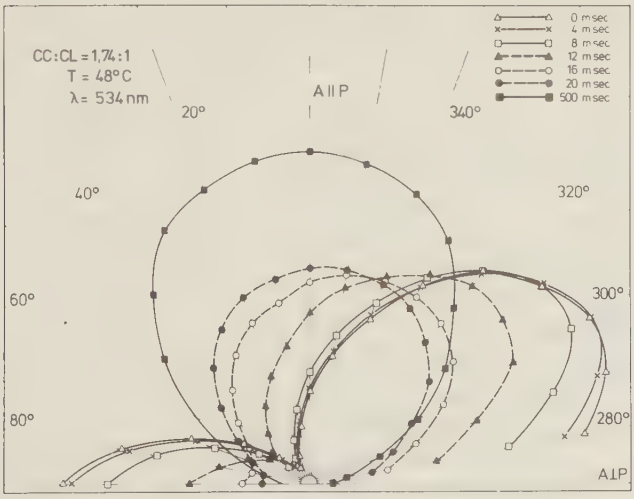


Abb. 41: Zeitabhängigkeit der optischen Rotation einer Mischung CC : CL = 1,74 : 1 nach Einschalten einer Gleichspannung mit $F >> F_{CN}$. Es ist $T = 48^{\circ}$ C, d = 7 µm und λ = 534 nm.

Polardiagrammen erhaltene optische Rotation, sind in Abb. 42 zu sehen. Man beobachtet in der Zeit τ_d' nach Einschalten der Gleichspannung für OR und Transmission kaum Änderungen. Die Analogie zum statischen Experiment legt die Vermutung nahe, daß der Zeitraum τ_d' zum Aufbau der Griddeformation benötigt wird. Nach dieser Zeit nimmt die OR im Zeitintervall τ_{rot}' plötzlich ab. Augenscheinlich gibt τ_{rot}' die Zeitspanne wieder, in der die Helixachsen um 90° gedreht werden. Nach der Zeit $\tau_d' + \tau_{rot}'$ ist die OR zeitunabhängig. Der dritte Schritt, der Aufwickelprozeß der Helixstruktur, kann durch OR- und Transmissionsversuche nicht bestimmt werden.

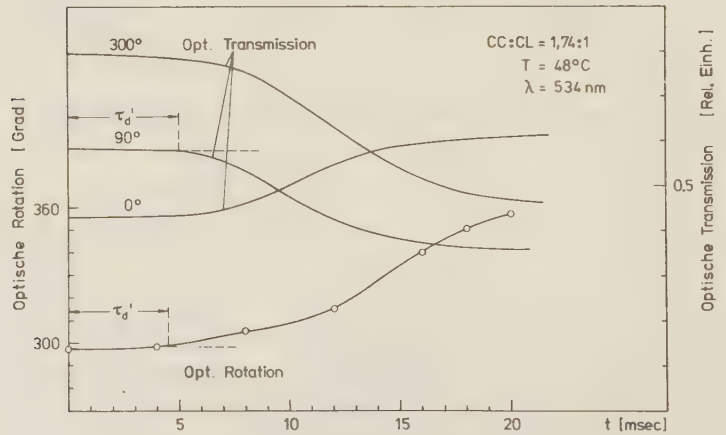


Abb. 42: Zeitabhängigkeit der optischen Rotation und der Transmission bei den Analysatorstellungen 0°, 90° und 300° für die Mischung CC : CL = 1,74 : 1 nach Einschalten einer Gleichspannung. Es ist T = 48° C, d = 7 µm und λ = 534 nm.

In Abb. 43 ist die Fluoreszenzintensität einer Mischung CC : CL = 1,8 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben zu sehen. Der Anstieg der Intensität am Anfang der Kurve kommt überraschend, da man von der planaren Textur ausgeht, die die größte Fluoreszenzintensität zeigen sollte. Eine Erklärung für diesen anomalen Anstieg kann auf der Basis der bisherigen Experimente nicht gegeben werden.

Wie zu erwarten, ändert sich die Fluoreszenzintensität während der Drehung der Helixachsen am stärksten.

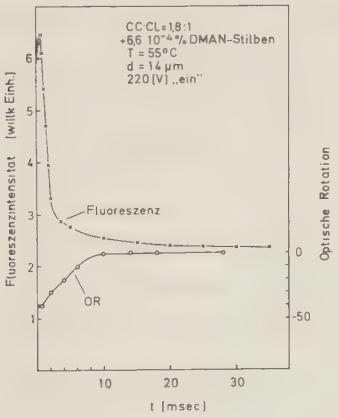


Abb. 43: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität und der optischen Rotation einer Mischung CC : CL = 1,8 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent DMAN-Stilben nach Einschalten einer Gleichspannung von 220 V. Es ist T = 55° C und d = 14 µm.

Als Antwortzeit "τ_r" wurde die Zeit zwischen t = 0 msec und dem Zeitpunkt, an welchem die Differenz von Intensitätsmaximum und -minimum auf den e-ten Teil abgesunken ist, definiert.

In Abb. 44 sind die Antwortzeiten τ_r gegen die reziproke quadratische Spannung aufgetragen (x). Für genügend hohe Spannungen hängen beide Größen linear voneinander ab. Kleine Spannungen (50 V auf 7 µm) zeigen starke Abweichungen.

Die Antwortzeit τ_r für die Transmissionsmessungen bei gekreuzten Polarisatoren ist in Abb. 44 ebenfalls eingezeichnet (o). Für hohe Spannungen stimmt τ_r für Fluoreszenz- und Transmissionsmessungen überein. Bei niedrigeren Spannungen ergibt sich eine starke Abweichung der beiden Antwortzeiten. Dies liegt an den unterschiedlichen Geschwindigkeiten für die Drehung der Helixachsen und den Aufwickelvorgang.

In Abb. 45 ist τ_r für gekreuzte Polarisatoren gegen die reziproke quadratische Spannung aufgetragen. Für mittlere Spannungen ergibt sich wieder eine lineare Abhängigkeit. Die Abweichungen bei hohen und niedrigen Spannungen lassen darauf schließen, daß der Einschaltvorgang aus mehreren Prozessen besteht.

Abb. 46 zeigt die Spannungsabhängigkeit von τ_r für zwei verschiedene CC : CL-Mischungen. Wenn τ_r gegen $1/F^2$ aufgetragen wird, ergeben sich ähnliche Kurven wie die in Abb. 45 gezeigten.

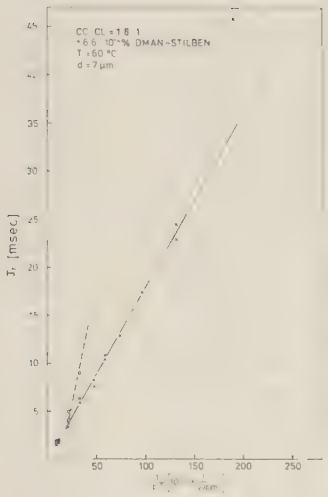


Abb. 44:

Abhängigkeit der Antwortzeit τ_r der Fluoreszenz (x) von der reziproken, quadratischen Spannung beim Einschalten einer Gleichspannung. τ_r ist definiert als die Zeit zwischen t = 0 msec und dem Zeitpunkt, an welchem die Differenz von Intensitätsmaximum und Intensitätsminimum auf den e-ten Teil abgesunken ist. Es wurde eine Mischung CC : CL = 1,8 : 1 mit einem Zusatz von $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ DMAN-Stilben untersucht. Es ist $T = 60^{\circ}$ C, d = 7 µm (und λ = 534nm für Transmissionsmessungen bei gekreuzten Polarisatoren (o)).

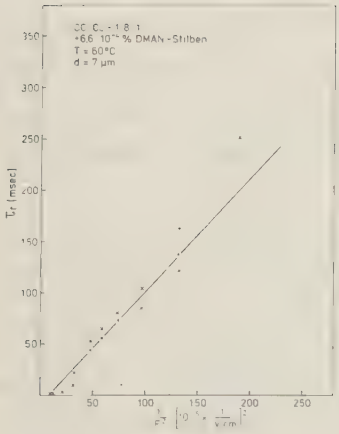


Abb. 45:

Abhängigkeit der Antwortzeit τ_r für die Transmissionsmessung bei gekreuzten Polarisatoren für die in Abb. 44 angegebene Mischung nach Einschalten einer Gleichspannung.

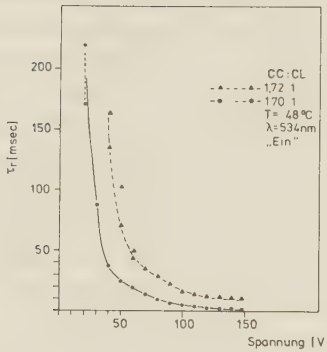


Abb. 46: Spannungsabhängigkeit der Antwortzeit τ_r für zwei verschiedene Mischungen von CC und CL nach Einschalten einer Gleichspannung.

In Tabelle 6 sind die Antwortzeiten τ_r für mehrere CC:CL-Mischungen bei unterschiedlichen Bedingungen zusammengestellt. Die kleinen Buchstaben in der ersten Spalte beziehen sich auf Tabelle 6a. Die zweite Spalte gibt an, ob τ_r aus Transmissions- oder Fluoreszenzmessungen ($A\perp P$ bzw. F1.) berechnet wurde.

VIII. 3B ZLI 319:CC

Der Einschaltvorgang bei CC : CL-Mischungen ließ sich wegen der einfachen Transmissionskurvenform, die i.a. aus einem ansteigenden und einem abfallenden Teil bestand, gut auf das statische Experiment zurückführen. Kurven von ZLI 319-Mischungen zeigen im Transmissionsexperiment nach Einschalten eines

			240	220	210	200	150	147	140	130	120	100	80	60
CC:CL=1,60:1[a]	A⊥P	τ_r(msec)						2,56						
CC:CL=1,70:1[b]	A⊥P	τ_r(msec)						2,07	2,42	2,73	3,50	5,98	10,33	19,85
CC:CL=1,70:1[c]	A⊥P	τ_r(msec)			3,23[1] 3,97[2] 4,95[3]									
CC:CL=1,72:1[d]	A⊥P	τ_r(msec)						2,2						
CC:CL=1,72:1[e]	A⊥P	τ_r(msec)						8,9	10,37	10,94	12,66	16,45	28,68	44,32
CC:CL=1,74:1[f]	A⊥P	τ_r(msec)					8,33							
CC:CL=1,754:1[g]	A⊥P	τ_r(msec)						3,29	3,59	4,1-4,5	5,47	8,07	12,9	25,86
CC:CL=1,8:1 +6,6·10^{-4}% DMAN-Stilben[h]	A⊥P	τ_r(msec)	1,56[i]	1,95		2,05-2,30	4,0-4,99				9,0	17,3	89,7	163,8
	Fl.	τ_r(msec)	1,56[i]	1,51		1,85-2,11	3,51-3,79				5,99-6,37	7,58-8,23	73,7-80,3	121-136

TABELLE 6

Antwortzeiten einiger Mischungen von CC und CL nach Einschalten einer Gleichspannung. Kleine Buchstaben beziehen sich auf Tabelle 6a.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
P_o (µm)	8,5	11	5,35[1] 6,98[2] 13[3]	2,0	5,6	2,98	5,2	2,7	2,7
d (µm)	7	7	14	7	7	7	7	7	14
T (°C)	48	48	55[1] 50[2] 45[3]	55	48	48	48	55	55
λ (nm)	534	534	534	480	534	534	534	(534)	(534)

T A B E L L E 6a

Pitch, Schichtdicke, Temperatur und Meßwellenlänge für die in Tabelle 6 gegebenen Mischungen.

Impulses bis zu drei Maxima. Zur Untersuchung des Einschaltvorganges wurden folgende Zeiten gemessen:

t_{1M}, t_{2M}, t_{3M}, ... Zeit von t = 0 msec bis zum 1., 2., 3.,... Intensitätsmaximum.

t_{1e}, t_{2e}, t_{3e}, ... Zeit, in der die Differenz des 1., 2., 3.,... Maximums und des zugehörigen stationären Wertes auf den e-ten Teil abgesunken ist.

$\tau_{1r} = t_{1M} + t_{1e}$; $\tau_{2r} = t_{2M} + t_{2e}$; ...

In Abb. 47 sind die Zeiten t_{1e}, t_{2e} und t_{3e} für eine Mischung ZLI 319 : CC = 1 : 1 gegen die reziproke quadratische Spannung aufgetragen.

Bemerkenswert ist, daß alle drei Zeiten von $1/F^2$ abhängen. Eine solche Abhängigkeit wurde bislang nur für den Aufwickelvorgang vorausgesagt und experimentell bestätigt[60]. J. Voss[42] hat an einem ähnlichen System bei Reflexionsmessungen ebenfalls eine $1/F^2$-Abhängigkeit gefunden. Die unterschiedlichen Zeiten für gleiche Spannungen in Abb. 47 lassen auf drei Teilprozesse schließen.

Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man in Tabelle 7 die verschiedenen Antwortzeiten miteinander vergleicht. So stimmen bei einer gegebenen Mischung t_{1M} und t_{1e} bei hohen Spannungen überein, während t_{2e} beträchtlich größer ist, d.h. die Zeiten t_{1M} und t_{1e} werden wahrscheinlich durch den gleichen Prozeß bestimmt.

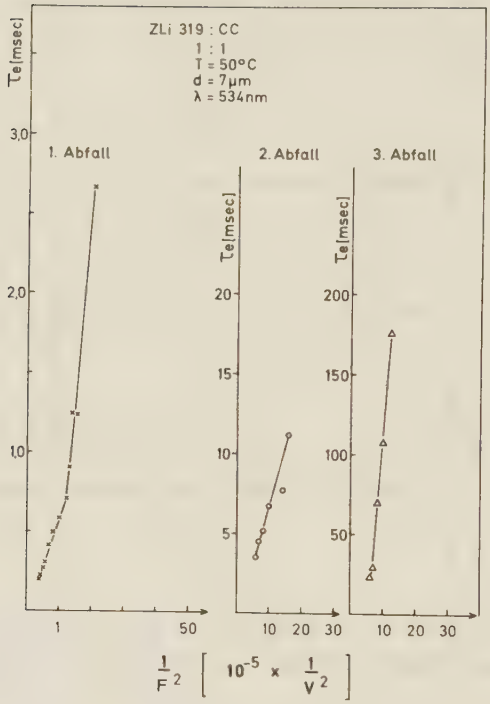


Abb. 47: Abhängigkeit der Antwortzeiten τ_e der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren von der reziproken, quadratischen Spannung nach Einschalten einer Gleichspannung. Die Antwortzeiten τ_e sind definiert als die Zeiten, in denen die Differenzen des 1., 2., 3., ... Maximums und des zugehörigen stationären Wertes auf den e-ten Teil abgesunken sind. Es wurde eine Mischung ZLI 319 : CC = 1 : 1 untersucht. Es ist T = 50° C, d = 7 µm und λ = 534 nm.

Ein Vergleich der Tabellen 6 und 7 zeigt, daß die Antwortzeiten der ZLI 319 : CC-Mischungen kürzer sind als die der CC:CL-Mischungen, und daß t_{1M} und t_{1e} umso schneller sind, je geringer

ZLI 319:CC		SPANNUNG (V) 160	150	145	140	130	120	110	100	80	60	40
20:100[a]	t_M (msec)		1,375									
	t_e (msec)		2,635									
	τ_r (msec)		4,01									
1:1[b]	τ_r (msec)			0,160								
1:1[c]	τ_r (msec)			0,192								
1:1[d]	t_{1e} (msec)	0,203	0,225		0,271	0,301	0,401	0,486	0,583	1,233		2,60
1:1[e]	t_{1e} (msec)	0,161	0,262		0,378	0,356	0,472	0,510	0,63	1,02		
1:1[f]	t_{1e} (msec)				0,465		0,757		1,014	2,96		
100:50[g]	t_{1e} (msec)		0,090		0,100	0,116	0,157	0,171	0,215	0,388	0,721	1,87
	t_{2e} (msec)		2,95			3,35	9,80	11,46	12,95	22,05	35,3	
100:5[h]	t_{1M} (msec)		0,069		0,078	0,095	0,107	0,125	0,153	0,233	0,449	1,277
	t_{1e} (msec)		0,070		0,081	0,077	0,101	0,087	0,082	0,159	0,165	0,284
	t_{2e} (msec)		2,31-2,95			3,48	4,37	6,44	7,36	13,21	30,23	76,03
100:5[i]	t_{1M} (msec)				0,060	0,068	0,074	0,104	0,115	0,161	0,382	0,913
	t_{1e} (msec)				0,070	0,080	0,092	0,102	0,098	0,148	0,257	0,368
	t_{2e} (msec)				5,01	6,05	7,9	11,99	14,4	14,9	29,4	66,2
100:5[k]	t_{1M} (msec)				0,023	0,019	0,024	0,019	0,042	0,050	0,216	0,322
	t_{1e} (msec)				0,073	0,105	0,109	0,140	0,114	0,152	0,182	0,291
	t_{2e} (msec)										30,1	70,5

TABELLE 7

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
P_o (µm)	-	3,4	3,6	4,0	3,2	3,8	-	4,2	3,9	4,2
d (µm)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
T (^oC)	60	61	45	50	55	40	55	40	45	50
λ (nm)	534	540	510	534	534	534	534	534	534	534

T A B E L L E 7a

Tabelle 7: Antwortzeiten für verschiedene Mischungen von ZLI 319 und CC nach Einschalten von Gleichspannungen unterschiedlicher Stärke. Zur Definition der Antwortzeiten s. Text. Kleine Buchstaben beziehen sich auf Tabelle 7a.

Tabelle 7a: Pitch, Schichtdicke, Temperatur und Meßwellenlänge für die in Tabelle 7 gegebenen Mischungen.

der CC Anteil ist. Dagegen hängt t_{2e} nicht vom Gewichtsverhältnis der beiden Komponenten ab, wie z.B. ein Vergleich dieser Zeiten bei 60 bzw. 150 V zeigt. Dies ist wieder ein Hinweis dafür, daß der Einschaltvorgang aus mehreren Teilprozessen besteht. Da die aufgenommenen Polardiagramme wegen ihrer zackigen Form keine Vorzugsrichtung zeigten, konnte eine Zuordnung von Drehung der Helixachsen und Einschaltzeiten nicht vorgenommen werden.

VIII.3c Diskussion der kinetischen Experimente

Nach Wysocki[37,59] wird die Transmissionskurve bei gekreuzten

Polarisatoren in Abb. 35 durch folgende Vorgänge beim Ausschalten einer Gleichspannung bestimmt:
1) Die optische Rotation wächst mit der Zeit zu einem Sättigungswert,während die Probe zum cholesterischen Zustand relaxiert.
2) In Konkurrenz dazu bildet sich die fokal konische Struktur (die nicht optisch aktiv ist) und bewirkt einen Abfall des Signals zu einem Gleichgewichtswert.

Die Messungen in der vorliegenden Arbeit bestätigen (mit gewissen Einschränkungen) diese Aussagen. Sie zeigen aber auch, daß ein wesentlicher Vorgang, nämlich das Wiederaufspulen der Helix, in den Messungen von Wysocki nicht enthalten ist.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist folgender Vorgang beim Ausschalten einer Gleichspannung anzunehmen:
1) die Helix wickelt sich wieder auf.
2) die Helixachsen drehen sich.

Der Aufwickelvorgang in der Totzeit τ_d wird eindeutig durch die Fluoreszenzmessungen bestätigt. Die Drehung der Helixachsen wird durch Änderung der Fluoreszenz, der optischen Rotation, der Polardiagramme und der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren angezeigt. Die Transmissionskurve in Abb. 35 ist daher folgendermaßen zu verstehen: In der Totzeit τ_d wickelt sich die Helix auf. Da die Helixachsen parallel zur Polarisator- bzw. Analysatorebene bleiben, ändert sich die Transmission nicht merklich. Danach drehen sich die Helix-

achsen, und damit vergrößert sich nach van Doorn die optische Rotation, d.h. auch die Polardiagramme und die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren ändern sich. Die optische Rotation wächst (wie auch Wysocki angibt) mit der Zeit zu einem Sättigungswert. Geht die Probe in den planaren Zustand über, so stimmt dieser Sättigungswert mit dem Wert der OR aus dem statischen Experiment in der planaren Textur überein. Befindet sich die relaxierte Probe teilweise im fokal-konischen Zustand, so ist der Sättigungswert kleiner als im planaren Zustand.

Die Kurvenform der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren hängt von der Größe der optischen Rotation ab. Ist die OR größer als 90°, so steigt die Intensität zunächst bis 90° an und fällt danach wieder ab. Es kann daher zu einer oszillatorischen Kurvenform kommen.

Im Gegensatz zu Wysocki's Aussage muß der fokal-konische Zustand nicht unbedingt einen Abfall der Intensität bewirken. Ob die Transmission durch den Streuprozeß ansteigt oder abfällt hängt vielmehr davon ab, welchen Winkel die Vorzugsrichtung mit dem Analysator bildet.

Die Transmissionskurve bei gekreuzten Polarisatoren in Abb. 42 erklärt Wysocki durch folgende Vorgänge beim Einschalten einer Gleichspannung:

1) Das elektrische Feld vergrößert (in der Zeit τ_d') den Pitch,

ohne die Helixanordnung wesentlich zu zerstören.
2) Die Helixanordnung wird (im stark abfallenden Teil) zerstört, und es folgt eine Ausrichtung der Moleküle parallel zum Feld.
3) Es findet (im flachen abfallenden Teil) eine Wechselwirkung zwischen den Schichten an den Glasoberflächen (Lehmann'sche Häutchen) und dem Feld statt.

Das statische Experiment zeigte keine Änderung des Pitches bei niedrigen Feldstärken. Ich nehme daher an, daß Punkt 1) nicht richtig ist. Vielmehr wird die Totzeit τ_d' benötigt, um die Griddeformation aufzubauen.

Eine Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit den Lehmann'schen Häutchen sollte einen zu schwachen Effekt zeigen, um im kinetischen Experiment beobachtet zu werden (vergleiche Abb. 23). Der Vergleich der optischen Rotation und der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren in Abb. 42 zeigt direkt, daß die OR sowohl den stark als auch den schwach abfallenden Teil der Transmissionskurve erklärt.

Die Meßergebnisse können durch folgende Prozesse beim Einschalten einer Gleichspannung erklärt werden:
1) Aufbau einer Griddeformation in der Zeit τ_d'
2) Drehung der Helixachsen um 90^o
3) Aufwickeln der Helixstruktur und Ausrichten der Moleküle parallel zum elektrischen Feld.

IX. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden (in statischen Experimenten) die, durch elektrische Gleichfelder induzierten Texturänderungen in cholesterischen Phasen und (in kinetischen Experimenten) die Kinetik dieser Texturänderungen beim Einschalten bzw. Abschalten einer elektrischen Gleichspannung gemessen.

Um im statischen Experiment die feldinduzierten Texturänderungen mit den physikalischen Parametern korrelieren zu können, wurden die Texturen im Polarisationsmikroskop in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung beobachtet und fotografiert. Gleichzeitig wurde bei den verschiedenen Spannungen die Transmission bei verschiedenen Analysatorstellungen und die optische Rotation bestimmt. In einigen Fällen wurde auch die Elliptizität des durchgehenden Lichtes, die Emission eingebauter Fluoreszenzsonden oder der Pitch als Funktion der angelegten Spannung bestimmt. Der Vergleich der im Mikroskop beobachteten Texturen mit den obigen physikalischen Parametern ergibt folgende Aussage:

Geht man vom planaren Zustand aus, so können die Strukturänderungen bei Mischungen von Cholesterinchlorid mit Cholesterinlaurat auf drei voneinander unabhängige Prozesse zurückgeführt werden:

1) zweidimensionale "Griddeformation" (bei der Schwellspannung

F_c^I); 2) Drehung der Helixachsen eines großen Teils der Probe (zwischen $F_c^{II} < F < 0{,}8\ F_{CN}$) und 3) Aufwickeln der Helixstruktur (zwischen $0{,}8\ F_{CN} < F < F_{CN}$).

Die Rückkehr vom nematischen zum cholesterischen Zustand erfolgt in zwei Schritten:

1) Zusammenspulen der Helixstruktur und 2) Drehung der Helixachsen. Dabei geht oft nur ein Teil der Probe in den planaren Zustand zurück. Es wurden Hysterese-Effekte in der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren beobachtet, wenn die Schichtdicken mit dem Pitch vergleichbar oder kleiner als die Ganghöhe waren. In diesen Fällen ging die relaxierte Probe nach Abschalten der Gleichspannung völlig in den planaren Zustand zurück. Das Hystereseverhalten verschwand beim Anlegen einer Wechselspannung von 40 KHz. Die optische Rotation von CC : CL-Mischungen zwischen mit Lecithin behandelten Glasplatten zeigt in einem engen Spannungsbereich ebenfalls Hystereseverhalten. Es wird vermutet, daß die Lecithinschicht die nematisch-homöotrope Phase stabilisiert.

Mischungen der nematischen Phase ZLI 319 mit Cholesterinchlorid zeigen im statischen Experiment ähnliches Verhalten bei den cholesterisch-nematischen Übergängen wie CC : CL-Mischungen. Allerdings wird hier statt der statischen Texturänderungen ein elektrohydrodynamischer Effekt beobachtet, der eventuell mit einer erweiterten Helfrich'schen

Theorie für den elektrohydrodynamischen Fall zu erklären ist.

Bei ZLI 319 : CC-Mischungen werden für die Schwellspannung F_c^I drei Frequenzbereiche gefunden. Es wird angenommen, daß Domänen von Molekülen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen und eine große dielektrische Relaxationszeit haben, existieren. Mit dieser Annahme wird der niedrigste Frequenzbereich erklärt. Außerdem existieren ein elektrohydrodynamischer und ein rein dielektrischer Frequenzbereich. Die kritische Spannung F_{CN} zeigt ähnliches Frequenzverhalten. Die Apparaturen ließen nur Messungen bis 50Hz zu, sodaß nur zwei Frequenzbereiche untersucht werden konnten.

Es wurde das Verhältnis K_{33}/K_{22} der Elastizitätskonstanten für Biegung K_{33} und Drillung K_{22} aus der Periodizität des Grids, der Schwellspannung F_c^I oder der Spannung F_R (bei der sich die Transmission bei gekreuzten Polarisatoren nach Spannungsverringerung erstmals erhöht) bestimmt. Die Werte streuten stark, sodaß nur die Aussage gemacht werden konnte: $K_{22} > K_{33}$.

Für diesen Fall sagt die Theorie eine "konische Deformation" beim Einschalten einer Gleichspannung voraus. Durch direkte Messung des Pitches konnte gezeigt werden, daß keine Pitchkontraktion stattfindet. Die Änderung der optischen Rotation - die nach Baessler durch ein Zusammenziehen der Helixstruktur zu erklären sein soll - wird in Wirklichkeit (nach van Doorn)

durch die Drehung der Helixachsen von einer zu den Glasoberflächen senkrechte in eine dazu parallele Lage verursacht.

Im kinetischen Experiment wurde die Transmission bei verschiedenen Analysatorstellungen, die optische Rotation, sowie in einigen Fällen die Emission eingebauter Fluoreszenzsonden oder die Absorption eingebetteter Farbstoffmoleküle als Funktion der Zeit nach Einschalten bzw. Abschalten einer Gleichspannung gemessen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß nach Abschalten der Gleichspannung (mit $F > F_{CN}$) zwei Prozesse stattfinden:

1) Zusammenspulen der Helixstruktur und 2) Drehung der Helixachsen eines Teiles oder der gesamten Probe um 90°. Wie im statischen Experiment zeigen die Polardiagramme an, ob sich die relaxierte Probe völlig oder nur teilweise im planaren Zustand befindet.

Es wurde gezeigt, daß die Kurvenform der Transmission bei gekreuzten Polarisatoren nach Abschalten einer Gleichspannung von der Größe der optischen Rotation (die man aus dem statischen Experiment in der planaren Textur erhält) abhängt. Ist die optische Rotation größer als 90°, so kommt es zu einer oszillatorischen Kurvenform.

Die Dispersion der Relaxationszeiten wurde mit Hilfe einer

von Wysocki angegebenen Beziehung zwischen der zeitabhängigen optischen Rotation und dem maximalen Drehwinkel der planaren Textur sowie der gemessenen Wellenlängenabhängigkeit der optischen Rotation in der planaren Textur erklärt.

Die Relaxationszeiten sind beim Ausschaltvorgang für alle Spannungen $F > F_{CN}$ konstant und nehmen für kleinere Spannungen annähernd linear mit der Spannung ab.

Für den Einschaltvorgang werden (in Analogie zum statischen Experiment) folgende drei Prozesse angenommen:
1) Aufbau der Griddeformation; 2) Drehung der Helixachsen eines großen Teiles der Probe um 90° und 3) Aufwickeln der Helixstruktur, d.h. cholesterisch-nematischer Übergang. Während die ersten Prozesse direkt aus den Messungen abgelesen werden können, konnte der Aufwickelvorgang durch die Fluoreszenz-, OR- und Transmissionsmessungen nicht bestimmt werden.

Es wurde gezeigt, daß die Antwortzeiten linear von der reziproken, quadratischen Spannung abhängen. In ZLI 319 : CC-Mischungen wurden Antwortzeiten ab 20 µsec gefunden.

Teile dieser Arbeit sind im Druck.

X. LITERATURVERZEICHNIS

1) G. Friedel, Ann.Phys. (Paris) 18, 273 (1922)

2) G.W. Gray, "Molecular Structure and the Properties of Liquid Cristals", Academic Press, London and New York, 1962

3) H. Baessler, "Festkörperprobleme XI", 1971

4) H. de Vries, Acta Cryst. 4, 219 (1951)

4a) C.Z. van Doorn, Phys.Lett. 42A, 537 (1973)

5) F. Stumpf, Dissertation, Göttingen 1911

6) B. Lenk, Dissertation, Halle 1913

7) J. Alsleben, Dissertation, Halle 1915

8) O. Lehmann, Ann.d.Phys. 18, 808 (1905)

9) E. Reusch, Pogg.Ann. 138, 628 (1869)

10) B. Böttcher, Dissertation, Berlin 1972

10a) C. Burri, "Das Polarisationsmikroskop", Verlag Birkhäuser, Basel 1950

11) J.H. Muller, Z.Naturforschung 20a, 849 (1965)

12) H. Gruler, G. Meier, Mol.Cryst. 12, 289 (1971)

13) J.J. Wysocki, J. Adams, W. Haas, Phys.Rev.Lett., 20, 1024 (1968)

14) E. Sackmann, S. Meiboom, L.C.Snyder, J.Am.Chem.Soc. 89, 5981 (1967), J.Am.Chem.Soc. 90, 3567 (1968)

15) R.B. Meyer, Appl.Phys.Lett. 12, 281 (1968)

16) P.G. De Gennes, Solid State Commun. 6, 163 (1968)

17) F.J. Kahn, Phys.Rev.Lett., 24, 209 (1970)

18) R.B. Meyer, Appl.Phys.Lett., 14, 208 (1969)

19) G. Durand, L. Leger, F. Rondelez, M. Veyssie, Phys.Rev.Lett. 22, 227 (1969)

20) T. Ohtsuka, M. Tsukamoto, M. Tschuiya, Japan.J.Appl.Phys. 12, 371 (1973)

21) T. Ohtsuka, M. Tsukamoto, Japan.J.Appl.Phys. 12, 22 (1973)

22) J.J. Wysocki, J. Adams, W. Haas, Mol.Cryst. 8, 471 (1969)

23) H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J.Chem.Phys. 51, 3213 (1969)

24) H. Baessler, M.M. Labes, J.Chem.Phys. 51, 1846 (1969)

25) C.J. Gerritsma, P. van Zanten, Mol.Cryst. 15, 257 (1971)

26) R. Williams, J.Chem.Phys. 39, 384 (1963)

27) G. Durand, M. Veyssie, F. Rondelez, L. Léger, C.R.A.Sc. Paris, Serie B, 270, 97 (1970)

28) P.A. Penz, Phys.Rev.Lett., 24, 1405 (1970)

29) W.H. De Jeu, C.J. Gerritsma, P. van Zanten, W.J.A. Goossens, Phys.Lett. 39A, 355 (1972)

30) F. Rondelez, H. Arnould, C.J. Gerritsma, Phys.Rev.Lett. 28, 735 (1972)

31) C.J. Gerritsma, P. van Zanten, Phys.Lett. 42A, 127 (1972)

32) T.J.Scheffer, Phys.Rev.Lett. 28, 593 (1972)

33) F. Rondelez, H. Arnould, C.R.A.Sc. Paris 273B, 549 (1971)

34) W. Helfrich, Appl.Phys.Lett. 17, 531 (1970)

35) W. Helfrich, J.Chem.Phys. 55, 839 (1971)

36) F.C. Frank, Disc.Faraday Soc. 25, 19 (1958)

37) J.J.Wysocki, Mol.Cryst. 14, 71 (1971)

38) G.A. Dir, J. Adams, W. Haas, Mol.Cryst. 25, 19 (1974)

39) J.E. Adams, W. Haas, J. Wysocki, Mol.Cryst. 8, 9 (1969)

40) T.J. Scheffer, Vortrag auf der 3. Freiburger Arbeitstagung über Flüssige Kristalle

41) J. Adams, W. Haas, J. Wysocki, Phys.Rev.Lett. 22, 92 (1969)

42) J. Voss, Dissertation, Göttingen 1974

43) F.D. Saeva, J.J. Wysocki, J.Am.Chem.Soc. 93, 5928 (1971)

44) H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschung 28a,779 (1973)

45) E. Sackmann, P. Krebs, H.-U. Rega, J. Voss, H. Möhwald, Mol.Cryst., im Druck

46) P.E. Cladis, M. Kléman, Mol.Cryst. 16, 1 (1972)

47) G. Szivessy, "Handbuch der Physik" Bb. 19, S 917, Berlin 1928, Verlag J. Springer

48) E. Sackmann, P. Krebs, Chem.Phys.Lett. 4, 253 (1969)

49) S.Meiboom, L.C. Snyder, Science 162, 1337 (1968)

50) E. Sackmann, H. Möhwald, J.Chem.Phys. 58, 5407 (1972)

51) H.-U. Rega, E. Sackmann, Berichte der Bunsengesellschaft, im Druck

52) G. Baur, A. Stieb, G. Meier, Appl.Phys. 2, 349 (1973)

53) W. Greubel, M. Geffcken, H. Krüger, E. Reichel, M. Tauer, K.-H. Walter, 4. Freiburger Arbeitstagung, Flüssigkristalle, 1974

54) R. Steinsträsser, Firma Merck, private Mitteilung

55) G.H. Heilmeier, L.A. Zanoni, L.A. Barton, Proc.IEEE 56, 1162 (1968)

56) F. Rondelez, H. Arnould, C.J. Gerritsma, Phys.Rev.Lett. 28, 735 (1972)

57) T.J. Scheffer, Phys.Rev.Lett. 28, 593 (1972)

58) T. Wako, K. Nakamura, Mol.Cryst. 19, 141 (1972)

59) J. Wysocki, J. Adams, D. Olechna in "Liquid Crystals and Ordered Fluids", J.F. Johnson and R.S. Porter ed., Plenum Press, New York, 1970

60) E. Jakeman, E.P. Raynes, Phys.Lett. 39A, 69 (1972)

LEBENSLAUF

Am 26.4.1944 wurde ich, Hans-Ulrich Rega, als Sohn des Büroangestellten Johannes Rega und seiner Ehefrau Rose, geb. Beyer, in Königsberg/Pr. geboren.

Ostern 1950 wurde ich in der Volksschule des Kinderheimes Leese/Weser eingeschult. Ab April 1954 besuchte ich die Volksschule Bremervörde, von der ich im April 1955 auf die dortige Mittelschule überwechselte. Von April 1957 an besuchte ich die Heimschule Bederkesa/Wesermünde. Dort legte ich 1965 die Reifeprüfung ab. Im April 1965 trat ich für zwei Jahre den Dienst bei der Bundeswehr an.

Im Sommersemester 1967 begann ich mein Physikstudium an der Universität Göttingen. Dort legte ich im Wintersemester 1969/70 die Vordiplomprüfung ab und begann im Februar 1970 meine Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Spektroskopie (Direktor Prof. Dr. A. Weller). Nach der Diplomprüfung im Oktober 1971 begann ich meine Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie bei Prof. Dr. A. Weller. Ich bin seit 1972 verheiratet.